

明 細 書

光学活性四級アンモニウム塩、その製造法、並びにそれを用いた光学活性 α -アミノ酸誘導体の製造方法

技術分野

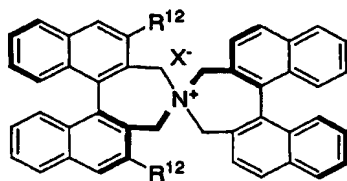
[0001] 本発明は、軸不斉を有する新規な光学活性スピロ型四級アンモニウム塩及びその製造方法、該塩を製造するための中間体及びその製造方法、並びに該塩を相間移動触媒として使用し、立体選択的に医薬、農薬合成中間体として有用な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造する方法に関する。

[0002] また本発明は、フッ素含有光学活性四級アンモニウム塩及びその製造方法、該塩を製造するための中間体及びその製造方法、並びに該塩を相間移動触媒として使用し、立体選択的に医薬、農薬合成中間体として有用な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造する方法及び該塩の回収方法に関する。更に詳しくは、本発明は、フッ素含有光学活性四級アンモニウム塩を、例えば、すべての水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤(すなわちフルオラス溶剤)を使用して回収する方法に関する。

背景技術

[0003] 本発明の技術分野における背景技術として、例えば、下記式(15)

[0004] [化1]



(1 5)

[0005] で示される光学活性スピロ型四級アンモニウム塩において、

R^{12} = 水素原子、 X^- = 臭化物イオンである化合物(A)、

R^{12} = フェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(B)、

R^{12} = β -ナフチル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(C)、

R^{12} = 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(D)、

R^{12} = 3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(E)

R^{12} = 3, 5-ビス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)フェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(F)、

R^{12} = 3, 5-ビスターシャリーブチルフェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(G)、

R^{12} = 3, 5-ビス(3, 5-ビスターシャリーブチルフェニル)フェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(H)

R^{12} = β -ナフチル基、 X^- = チオシアン酸イオンである化合物(I)、

R^{12} = β -ナフチル基、 X^- = 硫酸水素イオンである化合物(J)、

R^{12} = 3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル基、 X^- = チオシアン酸イオンである化合物(K)、

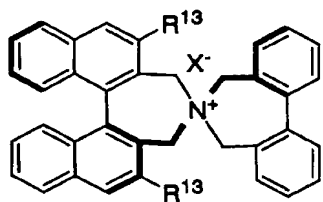
R^{12} = 3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル基、 X^- = 硫酸水素イオンである化合物(L)、

R^{12} = 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、 X^- = チオシアン酸イオンである化合物(M)、

R^{12} = 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、 X^- = 硫酸水素イオンである化合物(N)、
が知られている[例えば、化合物(A)～(D)について、特許文献1参照。化合物(E)、(F)について、非特許文献1参照。化合物(G)、(H)について、非特許文献2参照。化合物(I)～(N)について、特許文献2参照。]。

[0006] また、下記式(16)

[0007] [化2]



(16)

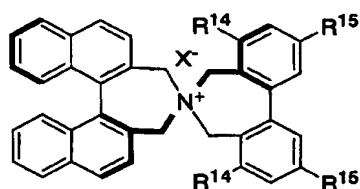
[0008] で示される光学活性スピロ型四級アンモニウム塩において、

R^{13} = 水素原子、 X^- = 臭化物イオンである化合物(O)、及び

$R^{13} = \beta$ -ナフチル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(P)、
が知られている[特許文献3参照]。

[0009] また、下記式(17)

[0010] [化3]



(17)

[0011] で示される光学活性スピロ型四級アンモニウム塩において、

$R^{14} = \beta$ -ナフチル基、 $R^{15} =$ 水素原子、 X^- = 臭化物イオンである化合物(Q)、

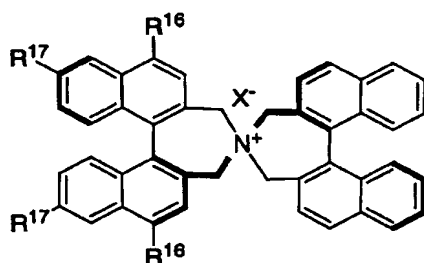
$R^{14} = 3, 5$ -ジフェニルフェニル基、 $R^{15} =$ 水素原子、 X^- = 臭化物イオンである化合物(R)、及び

$R^{14} = 3, 5$ -ジフェニルフェニル基、 $R^{15} =$ フェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(S)、

が知られている[特許文献3参照]。

[0012] また、下記式(18)

[0013] [化4]



(18)

[0014] で示される光学活性スピロ型四級アンモニウム塩において、

$R^{16} = R^{17} =$ フェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(T)、

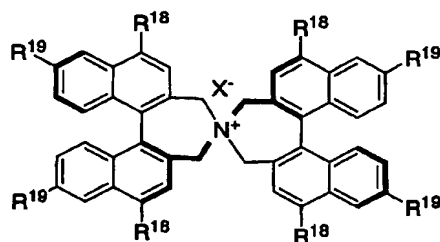
$R^{16} =$ フェニル基、 $R^{17} =$ 水素原子、 X^- = 臭化物イオンである化合物(U)、

$R^{16} = R^{17} = 3, 5$ -ジフェニルフェニル基、 X^- = 臭化物イオンである化合物(V)、
が知られている[非特許文献3参照]。

[0015] しかしながら、上記化合物(A)～(V)の中には、例えば、化合物(D)のように、高い反応性、立体選択性を有する化合物があるものの、左右の構造が異なるために、市販の光学活性1, 1-ビ-2-ナフトールを出発原料とした場合、その触媒合成工程数が、13～16工程必要である。

[0016] また、下記式(19)において、

[0017] [化5]



(1 9)

[0018] $R^{18}=R^{19}$ =フェニル基、 X^- =臭化物イオンである化合物(W)、及び
 R^{18} =フェニル基、 R^{19} =水素原子、 X^- =臭化物イオンである化合物(X)、
 $R^{18}=R^{19}$ =3, 5-ジフェニルフェニル基、 X^- =臭化物イオンである化合物(Y)、及び

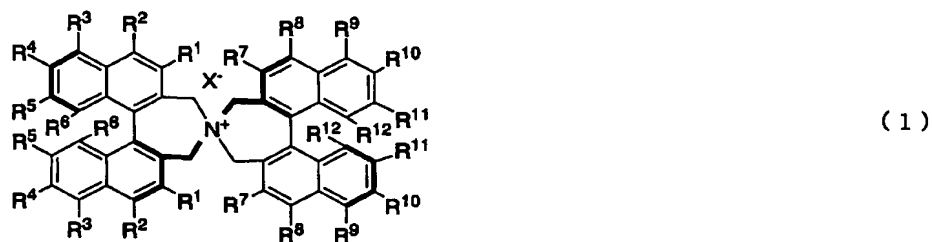
R^{18} =3, 5-ジフェニルフェニル基、 R^{19} =水素原子、 X^- =臭化物イオンである化合物(Z)

が知られている(例えば、非特許文献4参照)。これらは、左右のビナフチル部に同一のものを用いて合成する事が可能であり、触媒合成工程数が、8～11と短縮可能となった。

[0019] しかしながら、これらの触媒の性能の点では、例えば、非特許文献に示されたグリシン誘導体の不斉アルキル化反応において、基質によっては高い反応性及び90%以上の高い
 選択性を示す事もあるものの、よう化エチル等の一部の基質では、反応性、選択性の低下が示されていた。

[0020] また、下記式(1)

[0021] [化6]

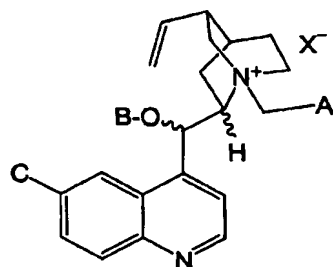


[0022] に示される化合物において、芳香環上の置換基としては、水素原子又は炭素原子が結合した化合物しか知られていない。また、上記式(1)に示される化合物において、芳香環上の置換基として、ケイ素原子が包含された化合物、更にはケイ素原子が式(1)の芳香環に直接結合した化合物は知られていない。

[0023] ところで、光学活性四級アンモニウム塩を相間移動触媒として使用し、光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造した後の触媒回収方法として、分層後の水相を酸により中和した後、有機溶剤を用いて抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製をして再利用する例が知られている(非特許文献5)。再利用時の触媒の活性は保持されるが、触媒回収率は72%とあり、触媒調製が多工程であることから、触媒回収率向上が課題となっている。また、工業化において、触媒回収方法の簡便化が望まれている。

[0024] より簡便な触媒回収方法を指向したものとして、例えば、光学活性 α -アミノ酸誘導体の製造における不斉相間移動触媒として有用な、光学活性アルカロイド(キニン、キニジン、シンコニン、シンコニジン)のいずれかのアンモニウム塩誘導体をポリスチレンやポリエチレングリコールなどの高分子との結合によって固定化させた下記式(20)

[0025] [化7]



(20)

[0026] に示す物質が知られている(例えばAの部位に高分子を導入した例として、非特許文献6ー非特許文献8、またBの部位での同じ例として、非特許文献7、またCの部位での同じ例として、非特許文献9)。

[0027] しかしながら、これらは、高分子部位の導入によって選択性の大幅な低下が見られる場合があり(例えば、非特許文献9)、また90%ee以上の高い立体選択性を保持した高分子担持触媒でも、触媒回収後の再利用時の性能再現が確認されていない場合が多い(例えば、非特許文献7、8)。データとして明示されないが、再利用が可能であったという例が1例だけ知られているものの、この場合でも基質の種類を替えると選択性が大幅に低下する点が課題となっている(例えば、非特許文献6)。

[0028] 一方、フッ素原子をC-F結合で分子骨格内に含有する光学活性四級アンモニウム塩として、アルカロイド誘導体としては、フッ素置換のベンジル基が導入された化合物が知られている(例えば、非特許文献10、11)。また、ビナフチル由来による軸不斉含有光学活性四級アンモニウム塩誘導体として、4-フルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基(以上、例えば、非特許文献12)、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、又は3, 5-ビス{3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}フェニル基(以上、例えば、非特許文献13)を置換基として有する光学活性アンモニウム触媒が知られている。

[0029] しかしながら、これらは、いずれもフッ素原子が、ベンゼン環に1ー3置換されるか、トリフルオロメチル基が1ー8か所点在した形で存在しており、炭素数2以上で、すべての水素原子がフッ素原子で置換された置換基、すなわちパーフルオロ基として含有したものは知られていない。

[0030] パーフルオロアルキル基を含有する光学活性な不斉触媒配位子としては、例えば

軸不斉含有ビナフトール誘導体(例えば、非特許文献14ー18)、光学活性なサレン誘導体(例えば、非特許文献19ー22)、光学活性なエフェドリン誘導体(例えば、非特許文献23)、光学活性アミノチオレート(例えば、非特許文献24)が知られている。これらはいずれも本発明とは異なる光学活性化化合物を合成する目的で使用され、一部回収、再利用が検討されている。

[0031] しかしながら、化学量論量使用する不斉プロトン化剤(非特許文献14)の他は、いずれも酸素-金属間の結合、または錯体形成させることにより触媒調製する必要がある化合物であり、分子自身が不斉触媒として機能する、光学活性な有機分子触媒は知られていない。また特に、炭素数が2以上のパーフルオロアルキル基を含有する光学活性四級アンモニウム塩は知られていない。また、該塩を不斉触媒として用いた例、及び相間移動触媒として用いた例は知られていない。また、相間移動触媒を用いた反応が、有機相、水相、フルオラス相の3相系で実施された例は知られていない。更に、フルオラス溶剤を用いることにより、該塩を分離精製する、又は反応後の触媒含有混合物から触媒のみを回収する例も知られていない。このときに触媒である該塩をほぼ定量的に回収する例も知られていない。そして更に、フルオラス溶剤で分層回収された該塩を同一の反応に不斉触媒として再利用し、反応性、立体選択性における触媒性能の保持を実証した例も知られていない。

特許文献1:特開2001-48866号公報

特許文献2:特開2002-173492号公報

特許文献3:特開2002-326992号公報

非特許文献1:K. Maruoka et. al., Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4542-4544

非特許文献2:K. Maruoka et. al. Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 579-582

非特許文献3:K. Maruoka et. al., Tetrahedron Lett. 2003, 44, 3313-3316

非特許文献4:K. Maruoka et. al. Tetrahedron: Asymm. 2003, 14(12), 1599-1602

非特許文献5:K. Maruoka et. al., Tetrahedron Lett. 2000, 41, 833
9-8342

非特許文献6:R. Chinchilla et. al., Tetrahedron: Asymm., 2000, 1
1, 3277-3281

非特許文献7:D. Cahard et. al., Synthesis, 2001, 11, 1742-1746

非特許文献8:D. Cahard et. al., Tetrahedron: Asymm., 2001, 12,
983-986

非特許文献9:M. Benaglia et. al., Tetrahedron: Asymm., 2003, 14
, 461-467

非特許文献10:H. G. Park et. al., Org. Lett., 2002, Vol. 4, No. 24,
4245-4248

非特許文献11:B. R. Cho et. al., J. Org. Chem., 1987, 52, 4752-475
6

非特許文献12:Keiji Maruoka et. al., J. Am. Chem. Soc., 2003, 125
, 5139-5151

非特許文献13:K. Maruoka et. al., J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 20
54-2055

非特許文献14:S. Takeuchi et. al., Tetrahedron, 2000, 56, 351-356

非特許文献15:S. Takeuchi et. al., Tetrahedron, 2002, 58, 3963-396
9

非特許文献16:K. S. Chan et. al., Tetrahedron, 2002, 58, 3951-3961

非特許文献17:D. Sinou et. al., Tetrahedron: Asymm., 2002, 13, 1
449-1456

非特許文献18:D. Sinou et. al., Chem. Commun., 2001, 1220-12
21

非特許文献19:D. Sinou et. al., Tetrahedron, 2002, 58, 3971-397
6

非特許文献20:G. Pozzi et. al., Eur. J. Org. Chem., 1999, 1947-195

5

非特許文献21:G. Pozzi et. al., Chem. Commun., 2000, 2171-2172

非特許文献22:G. Pozzi et. al., Tetrahedron, 2002, 58, 3943-3949

非特許文献23:S. Takeuchi et. al., Tetrahedron, 2001, 57, 5565-557

1

非特許文献24:G. v. Koten et. al., Org. Lett., 1999, Vol. 1, No. 6, 8
53-855

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0032] 本発明は、上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、

1) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の相間移動触媒として、90%ee以上の高い立体選択性を示し得る、新規の軸不斉含有スピロ型光学活性四級アンモニウム塩で、高選択性を発現できる基質適用範囲を拡大し得る立体規制用新規置換基を有するものを提供すること、更にはそのうちでも触媒合成工程数上有利な、スピロ骨格の各環が同一の構造を有する化合物を提供すること、

2) 該塩類の製造方法を提供すること、

3) 該塩を製造するための中間体及びその製造方法を提供すること、並びに

4) 該塩を相間移動触媒として使用し、立体選択的に医、農薬合成中間体として有用な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造する方法を提供すること

であり、更には、

5) グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の相間移動触媒として、90%ee以上の高い立体選択性を示し得る、新規の光学活性四級アンモニウム塩で、反応後の回収が容易であるものを提供すること、

6) 回収した該塩を再利用した場合に、触媒としての性能が保持できるような該塩を提供すること、

7) 反応後に該塩を高収率で容易に回収、分離精製する方法を提供すること、

8) 該塩の製造方法を提供すること、

9) 該塩を相間移動触媒として使用し、立体選択的に医、農薬合成中間体として有用

な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造する方法を提供すること、

10) 反応に利用後、回収した該塩を再利用し、触媒としての性能保持を実現すること、である。

課題を解決するための手段

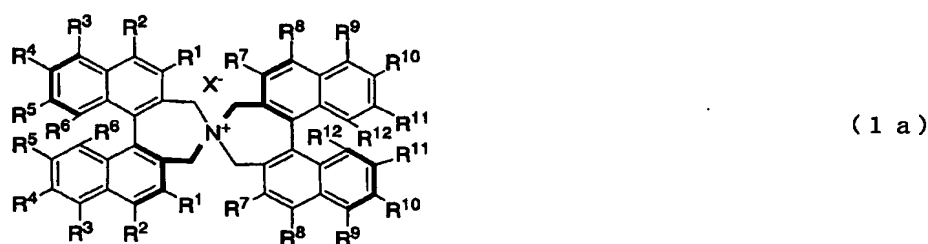
[0033] 本発明者は、上記の課題1)～4)を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ビナフチル芳香環上の置換基として、新たにアルキル基又はアリール基で置換されたシリル基を導入した、軸不斉含有新規光学活性アンモニウム塩を見出した。

[0034] また、本発明者は、上記の課題5)～10)を解決するため鋭意検討を重ねた結果、すべての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロ基を包含した軸不斉含有新規光学活性アンモニウム塩を見出し、これを不斉相間移動触媒として使用後、すべての水素原子がフッ素原子で置換されたフルオラス溶剤で抽出、再利用することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0035] すなわち、本発明は、以下に示すとおりの、光学活性四級アンモニウム塩、その製造方法、それを用いた光学活性 α -アミノ酸誘導体の製造方法、並びに光学活性四級アンモニウム塩の回収方法である。

[0036] [1] 下記式(1a)で示される光学活性四級アンモニウム塩。

[0037] [化8]



[0038] [上記式(1a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭

素数5～35のヘテロアルキル基を表す。

[0039] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0040] [化9]



[0041] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリアル基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

[0042] X^- は、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン、又はヘキサフルオロリン酸イオンを表す。

また、二つのビナフチル部における軸不斉の組み合わせは(R, R)又は(S, S)を表す。]

[0043] [2] 式(1a)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、又は水酸化物イオンであることを特徴とする上記[1]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

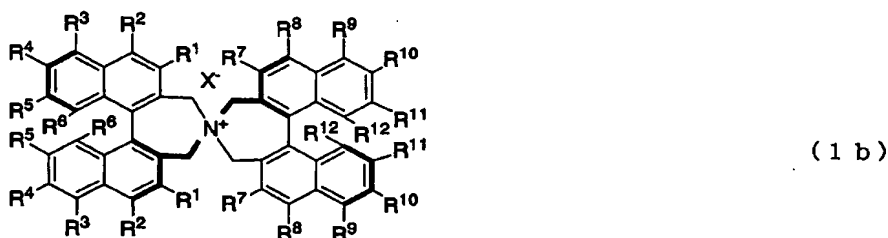
[0044] [3] 式(1a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンであることを特徴とする上記[1]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[0045] [4] 式(1a)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の

置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、 X^- が臭化物イオンであり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[1]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[0046] [5] 下記式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩。

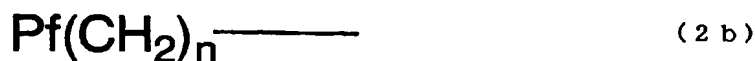
[0047] [化10]



[0048] [上記式(1b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0049] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0050] [化11]



[0051] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0〜4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0052] [化12]



[0053] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0054] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1〜18のアルコキシ基、炭素数5〜20のアリール基、又は炭素数5〜25のアラルキル基、炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

[0055] X^- は、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン、又はヘキサフルオロリン酸イオンを表す。

また、二つのビナフチル部における軸不斉の組み合わせは(R, R)又は(S, S)を表

す。]

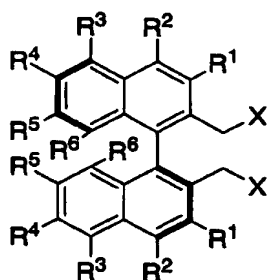
[0056] [6] 式(1b)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、又は水酸化物イオンであることを特徴とする上記[5]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[0057] [7] 式(1b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンであることを特徴とする上記[5]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[0058] [8] 式(1b)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 X^- が臭化物イオンであり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする[5]に記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[0059] [9] 下記式(3a)で示される光学活性ビナフチル化合物。

[0060] [化13]



(3 a)

[0061] [上記式(3a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を

表す。

[0062] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0063] [化14]



[0064] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

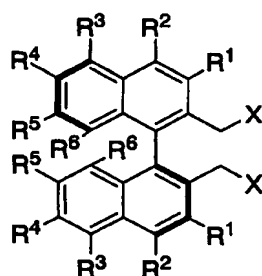
Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、p-トルエンスルホニルオキシ基を表す。また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を表す。]

[0065] [10] 式(3a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[9]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0066] [11] 式(3a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、Xが臭素原子であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[9]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0067] [12] 下記式(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物。

[0068] [化15]

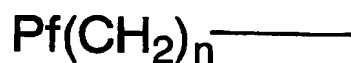


(3b)

[0069] [上記式(3b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0070] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2b)、

[0071] [化16]



(2b)

[0072] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す

[0073] nは、0～4までの整数を表す。）

及び／又は下記式(2c)

[0074] [化17]



[0075] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0076] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

[0077] Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はp-トルエンスルホニルオキシ基を表す。

[0078] また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を表す。]

[13] 式(3b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[12]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

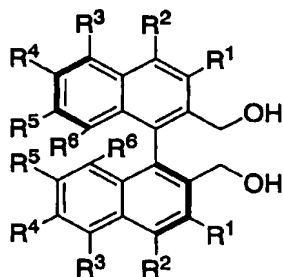
[0079] [14] 式(3b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、Xが臭素原子であり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする上記[12]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0080] [15] 請求項9乃至請求項14のいずれかに記載の式(3a)又は(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物にアンモニアを反応させることを特徴とする、上記[1]乃至

[8]のいずれかに記載の式(1a)又は(1b)に示される、 X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンである光学活性四級アンモニウム塩の製造方法。

[0081] [16] 下記式(4a)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0082] [化18]

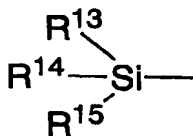


(4 a)

[0083] [上記式(4a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0084] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0085] [化19]



(2 a)

[0086] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0087] [17] 式(4a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[16]に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0088] [18] 式(4a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[16]に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0089] [19] 下記式(4b)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0090] [化20]



[0091] [上記式(4b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1-18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のヘテロアラルキル基を表す。

[0092] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0093] [化21]



[0094] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0〜4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0095] [化22]



[0096] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0097] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1〜18のアルコキシ基、炭素数5〜20のアリール基、炭素数5〜25のアラルキル基、又は炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

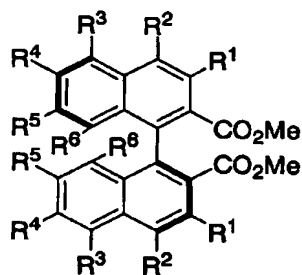
[0098] [20] 式(4b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[19]に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0099] [21] 式(4b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする上記[19]請求項10に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[0100] [22] 上記[16]乃至[21]のいずれかに記載の式(4a)又は(4b)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物に、ハロゲン源又は p -トルエンスルホニルクロリドを反応させることを特徴とする、上記[9]乃至[14]のいずれかに記載の式(3a)又は(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物の製造方法。

[0101] [23] 下記式(5a)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0102] [化23]



(5 a)

[0103] [上記式(5a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0104] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0105] [化24]



[0106] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

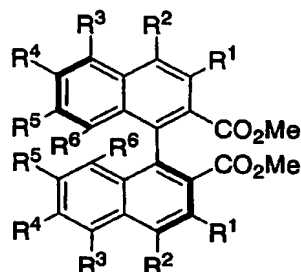
また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0107] [24] 式(5a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[23]に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0108] [25] 式(5a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、フェニル基、かかる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[23]に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0109] [26] 下記式(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0110] [化25]

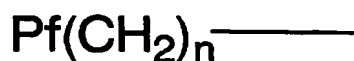


(5b)

[0111] [上記式(5b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0112] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0113] [化26]



(2b)

[0114] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す

。nは、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0115] [化27]



[0116] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0117] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

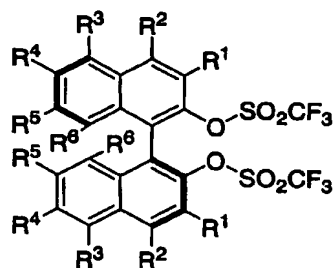
[0118] [27] 式(5b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[26]に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0119] [28] 式(5b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする上記[26]に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[0120] [29] 上記[23]乃至[28]のいずれかに記載の式(5a)又は(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物に、水素アニオンを反応させることを特徴とする上記[16]乃至[21]のいずれかに記載の式(4a)又は(4b)で示される化合物の製造方法。

[0121] [30] 下記式(6a)で示される光学活性ビナフチル化合物。

[0122] [化28]

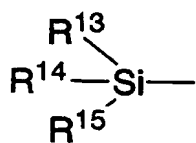


(6 a)

[0123] [上記式(6a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0124] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0125] [化29]



(2 a)

[0126] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

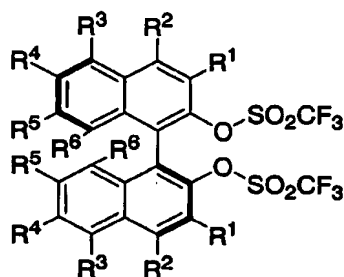
[0127] また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[31] 式(6a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[30]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0128] [32] 式(6a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[30]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0129] [33] 下記式(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物。

[0130] [化30]

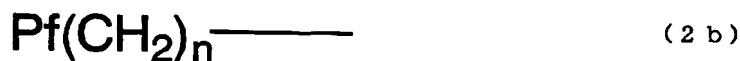


(6 b)

[0131] [上記式(6b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1-18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のヘテロアラルキル基を表す。

[0132] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0133] [化31]



[0134] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0〜4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0135] [化32]



[0136] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0137] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1〜18のアルコキシ基、炭素数5〜20のアリール基、炭素数5〜25のアラルキル基、又は炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

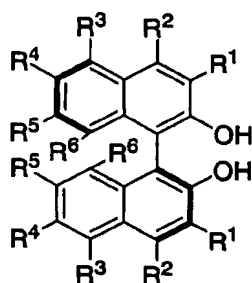
[0138] [34] 式(6b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[33]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0139] [35] 式(6b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする上記[33]に記載の光学活性ビナフチル化合物。

[0140] [36] 上記[30]乃至[35]のいずれかに記載の式(6a)又は(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物に、パラジウム触媒及び有機塩基の存在下、一酸化炭素及びメタノールを反応させることを特徴とする、上記[23]乃至[28]のいずれかに記載の式(5a)又は(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物の製造方法。

[0141] [37] 下記式(7a)で示される光学活性ビナフトール化合物。

[0142] [化33]

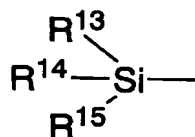


(7 a)

[0143] [上記式(7a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0144] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0145] [化34]



(2 a)

[0146] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭

素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

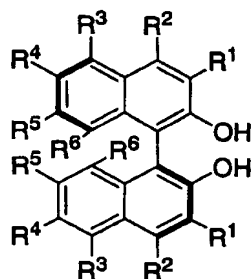
また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0147] [38] 式(7a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[37]に記載の光学活性ビナフトール化合物。

[0148] [39] 式(7a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[37]に記載の光学活性ビナフトール化合物。

[0149] [40] 下記式(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物。

[0150] [化35]



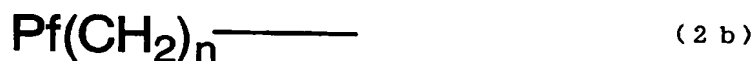
(7b)

[0151] [上記式(7b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分

岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0152] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0153] [化36]



[0154] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0155] [化37]



[0156] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

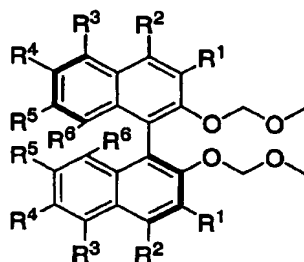
[0157] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラ

ルキル基、又は炭素数5ー25のヘテロアルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [0158] [41] 式(7b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[40]に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [0159] [42] 式(7b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする上記[40]に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [0160] [43] 上記[37]乃至[42]のいずれかに記載の式(7a)又は(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物に、トリプレート化剤を反応させることを特徴とする上記[30]乃至[35]のいずれかに記載の式(6a)又は(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物の製造方法。
- [0161] [44] 下記式(8a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
- [0162] [化38]

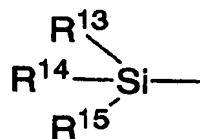


(8 a)

- [0163] [上記式(8a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1ー18のアルコキシ基、炭素数5ー20のアリール基、炭素数5ー35のアラルキル基、又は炭素数5ー35のヘテロアルキル基を表す。

[0164] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0165] [化39]



(2a)

[0166] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

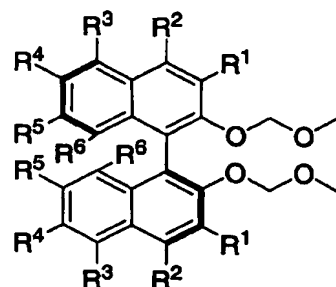
また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0167] [45] 式(8a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[44]に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[0168] [46] 式(8a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ上記式(2a)において、 R^1 、 R^3 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする上記[44]に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[0169] [47] 下記式(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[0170] [化40]

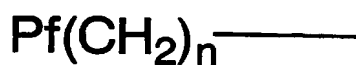


(8b)

[0171] [上記式(8b)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0172] 但し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0173] [化41]



(2b)

[0174] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す

。nは、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0175] [化42]



[0176] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0177] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0178] [48] 式(8b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする上記[47]に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

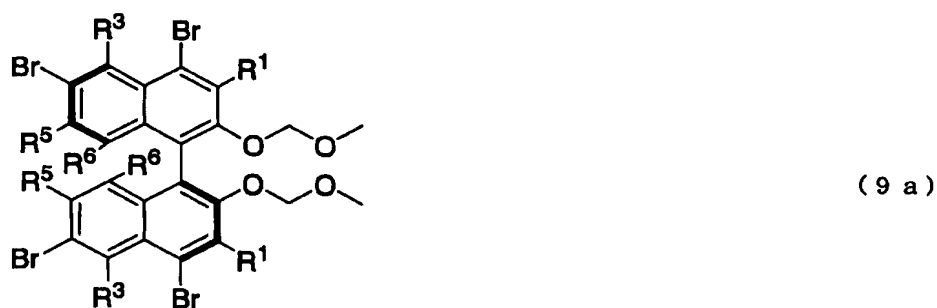
[0179] [49] 式(8b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする上記[47]に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[0180] [50] 上記[44]乃至[49]のいずれかに記載の式(8a)又は(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物に酸を作用させることを特徴とする上記[37]乃至[42]のいずれかに記載の式(7a)又は(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物の製造方法。

[0181] [51] 下記式(9a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化

合物。

[0182] [化43]



[0183] [上記式(9a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0184] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0185] [化44]



[0186] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[0187] [52] 式(9a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であることを特徴とする上記[51]に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[0188] [53] 上記[51]又は[52]に記載の式(9a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物にアルキルリチウムを作用させた後、引き続き下記式(10a)

[0189] [化45]



[0190] (上記式(10a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示されるシリルクロリドを作用させることを特徴とする上記[44]乃至[46]のいずれかに記載の式(8a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物の製造方法。

[0191] [54] 下記式(9b)

[0192] [化46]

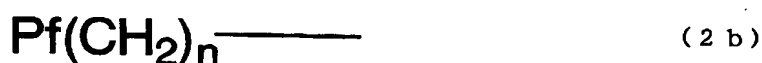


[0193] [上記式(9b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分

岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0194] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[0195] [化47]



[0196] (上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[0197] [化48]



[0198] (上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

[0199] R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラ

ルキル基、炭素数5ー25のヘテロアルキル基、又は上記式(2b)に示す置換基を表す。)

で示される置換基を表す。

[0200] また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

で示される光学活性ビナフチルビスメキシメチルエーテル化合物に、アルキルリチウムを作用させた後、引き続き下記式(10c)

[0201] [化49]

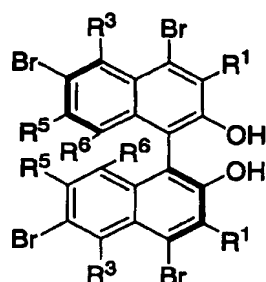


[0202] [上記式(10c)中、 R^{13} 、 R^{14} 、Pf、nは、Pfは炭素数2ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルケニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキニル基、炭素数5ー20の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアリール基、炭素数5ー25の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアラルキル基、炭素数5ー25の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたヘテロアラルキル基を表す。nは、0ー4までの整数を表し、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルケニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキニル基、炭素数1ー18のアルコキシ基、炭素数5ー20のアリール基、炭素数5ー25のアラルキル基、炭素数5ー25のヘテロアラルキル基、又は上記式(2b)に示す置換基を表す。]

を作用させることを特徴とする請求項47乃至請求項49のいずれかに記載の式(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメキシメチルエーテル化合物の製造方法。

[0203] [55] 下記式(11a)

[0204] [化50]

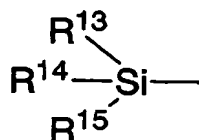


(11a)

[0205] [上記式(11a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

[0206] 但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[0207] [化51]



(2a)

[0208] (上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

[0209] また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

で示される光学活性ビナフトール化合物に、酸捕捉剤の存在下又は塩基処理によるビナフトキンド形成後、クロロメチルメチルエーテルを作用させることを特徴とする上記[51]又は[52]に記載の式(9a)に示す光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエ

ーテル化合物の製造方法。

[0210] [56] 上記[1]乃至[8]のいずれかに記載の式(1a)又は(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の存在下、下記式(12)

[0211] [化52]



[0212] [上記式(12)中、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、又はハロゲンで置換されていてもよい炭素数5～10のアリール基を表す。

[0213] 但し、 R^{16} 及び R^{17} は同時に水素原子となることはない。

[0214] R^{18} は炭素数1～6の直鎖の、分岐した又は環状のアルキル基を表す。

[0215] Aは酸素原子、又は1つの水素原子と結合した窒素原子を示す。]

で示されるグリシンエステル又はアミドのシッフ塩基を、下記式(13)

[0216] [化53]

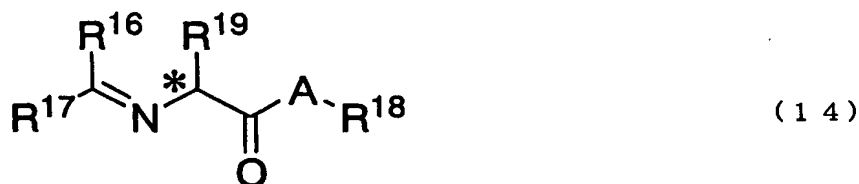


[0217] [上記式(13)中、 R^{19} は炭素数1～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、又はハロゲン原子で核が1～15置換されていてもよい炭素数5～25のアラルキル基を表す。

[0218] Yは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示す。]

で示されるハロゲン化アルキルと無機塩基の存在下、二相の溶液中で反応させ、下記式(14)

[0219] [化54]



[0220] [上記式(14)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、Aは上記と同じ定義である。また、*部の不斉炭素の立体配置は(R)又は(S)を示す。]

で示される化合物を立体選択的に製造する方法。

[0221] [57] 水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤、有機溶剤、及び水の3相を含んでなる溶液中、反応を実施することを特徴とする上記[56]に記載の製造方法。

[0222] [58] 有機溶剤、水、有機溶剤-水混合溶剤、及び／又は水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤を用い、請求項5乃至請求項8のいずれかに記載の式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の含有物から、式(1b)で示されるアンモニウム塩を分層することを特徴とする光学活性四級アンモニウム塩の回収方法。

[0223] [59] 上記[5]乃至[8]のいずれかに記載の式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の存在下、上記[56]に記載の製造方法によって式(14)で示される化合物を製造した後、式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩を含有する反応混合物から、有機溶剤、水、有機溶剤-水混合溶剤、及び／又は水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤を用いて、式(1b)で示されるアンモニウム塩を分層することを特徴とする式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の回収方法。

[0224] [60] フッ素原子で置換された有機溶剤として、水素原子がフッ素原子で置換されたヘキサンを用いることを特徴とする上記[59]に記載の回収方法。

発明の効果

[0225] 本発明の上記式(1a)で示される軸不斉含有スピロ型光学活性四級アンモニウム塩は、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の相間移動触媒として、90%ee以上の高い立体選択性を示し、高選択性を発現できる基質適用範囲が広く、触媒合成工程数が少なく有利であり、該アンモニウム塩を相間移動触媒として使用した場合、立体

選択的に医薬、農薬合成中間体として有用な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造できるため、本発明は工業的に極めて有用である。

- [0226] また、本発明の上記式(1b)で示されるフッ素含有光学活性四級アンモニウム塩は、グリシン誘導体の不斉アルキル化反応用の軸不斉含有スピロ型相間移動触媒として有効であり、当該光学活性四級アンモニウム塩は製造、回収、精製が容易であり、再利用しても触媒活性が高いものであって、当該光学活性四級アンモニウム塩を相間移動触媒として使用した場合、立体選択的に医薬、農薬合成中間体として有用な光学活性 α -アミノ酸誘導体を製造することが出来、本発明は工業的に極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0227] 以下、本発明を詳細に説明する。

- [0228] 本発明において、上記式(1a)に示される光学活性四級アンモニウム塩としては、上記定義に該当する化合物であればよく、特に限定するものではないが、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、且つ R^2 と R^8 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、若しくは水酸化物イオンであるものが好ましい。これらのうち R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも上記式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、若しくはp-トルエンスルホン酸イオンであるものがより好ましく、更にこれらの中でも上記式(1a)において、 X^- が臭化物イオンであり、且つ上記式(2a)における R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが特に好ましい。

- [0229] 上記式(1a)に示される化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、スピロビス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル} }-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロビス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(トリエチルシリル)ナフチル} }-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロビス[{

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリプロピルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリフェニルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムアイオダイド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムクロリド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムフルオリド、スピロ-ビス〔{(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル〕-2, 2'-ジメチル]アンモニウムヒドロキシド、等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

- [0230] 本発明において、上記式(1b)に示される光学活性四級アンモニウム塩としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、上記式(1b)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、且つ R^2 と R^8 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、若しくは水酸化物イオンであるものが好ましい。これらの中でも上記式(1b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも上記式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、若しくはp-トルエンスルホン酸イオンであるものがより好ましく、更にこれらの中でも上記式(1b)において、 X^- が臭化

物イオンであり、且つ上記式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基である化合物が最も好ましい。

[0231] 上記式(1b)に示される化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムブロミド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムブロミド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチル)エチル]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムブロミド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムブロミド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス(トリ(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムブロミド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムフルオリド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムクロリド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムヨージド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウムヒドロキシド、スピロービス{(R)-1, 1'-ビ-[4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)]ナフチル-2, 2'-ジメチル}アンモニウム-4-メチルベンゼンスルホネート等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0232] 本発明において、上記式(3a)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらのうち上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル

基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基及びフェニル基からなる群より選ばれた置換基であるものが特に好ましい。またXは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、p-トルエンスルホニルオキシ基である化合物が好ましく、臭素原子である化合物が特に好ましい。

[0233] 本発明において、上記式(3a)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリエチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリプロピルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリブチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(トリフェニルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-クロロメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-クロロメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{2-ヨードメチル-4, 6-ビス(トリメチルシリル)}ナフチル、等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0234] 本発明において、上記式(3b)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましい。これらの中でも上記式(3b)において、Xが臭素原子であり、且つ上記式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基である化合物が特に好ましい。

[0235] 本発明において、上記式(3b)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビス{2-ブロモメチル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス

{2-ブロモメチル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-ブロモメチル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチル)エチル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-ブロモメチル-4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-ブロモメチル-4, 6-ビス[トリス(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル]}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-クロロメチル-4, 6-ビス[(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル]}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-ヨードメチル-4, 6-ビス((2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ- {2-(4-メチルベンゼンスルホニルオキシ)メチル-4, 6-ビス[(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル]}ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0236] 本発明において、上記式(1a)又は(1b)で示される化合物は、上記式(3a)又は(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物にアンモニアを反応させることにより得ることができる。このとき、アンモニアとしては、通常10wt%一飽和の、好ましくは20〜28wt%のアンモニア水を用いても良い。また、溶剤として水又はこれに反応に不活性な有機溶剤を添加しても良い。また、このとき反応系を封管する等してアンモニアの減損を防止することが好ましい。アンモニアの使用量は基質に対して通常1〜8当量、好ましくは2〜5当量用い、反応温度は通常5℃〜30℃で行い、溶液中の基質濃度は通常5〜20wt%で行い、反応時間は通常5〜72時間で、好ましくは10〜36時間で行えば、良好な収率で目的のアンモニウム塩を与える。

[0237] 本発明において、上記式(4a)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらのうち、上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが特に好ましい。

[0238] 本発明において、上記式(4a)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物と

しては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリプロピルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリトリイソプロピルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリフェニルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)-2-ヒドロキシメチル〕ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0239] 本発明において、上記式(4b)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらの中でも、上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であり、nが2である化合物が最も好ましい。

[0240] 本発明において、上記式(5)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物としては、具体的には、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシメチル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシメチル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシメチル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシメチル-4, 6-ビス〔(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシメチル-4, 6-ビス〔-トリス(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル〕〕ナフチル、等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0241] 本発明において、上記式(3a)又は(3b)に示される光学活性ビナフチル化合物は

、例えば、ハロゲン化物を製造する場合には、上記式(4a)又は(4b)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物に、テトラヒドロフラン等の適当な溶剤中、トリフェニルホスフィン、及び四臭化炭素若しくは四塩化炭素等を反応させることにより得ることができる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜20wt%、反応温度は通常−10℃〜50℃、好ましくは通常10℃〜30℃、反応時間は通常10分間〜10時間、好ましくは1時間〜5時間で行えば、良好な収率で目的のジハロゲン体を与える。また、例えば、スルホニルオキシ体を製造する場合には、上記式(4a)又は(4b)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物に、ジクロロメタン等の適当な溶剤中、トリエチルアミンなどの酸捕捉剤存在下、p-トルエンスルホニルクロリド等を反応させることにより得ることができる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜20wt%、反応温度は通常−40℃〜20℃、好ましくは通常−10℃〜10℃、反応時間は通常10分間〜10時間、好ましくは1時間〜5時間で行えば、良好な収率で目的のスルホニルオキシ体を与える。

[0242] 本発明において、上記式(5a)に示される光学活性ビナフチルジエステル化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらのうち上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが特に好ましい。

[0243] 本発明において、上記式(5a)に示される光学活性ビナフチルジエステル化合物としては、具体的には、例えば、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリプロピルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリフェニルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-

2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)-2-メトキシカルボニル}ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0244] 本発明において、上記式(5b)に示される光学活性ビナフチルジエステル化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらの中でも、上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であり、nが2である化合物が特に好ましい。

[0245] 本発明において、上記式(5b)に示される光学活性ビナフチルジエステル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔2-メトキシカルボニル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-メトキシカルボニル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-メトキシカルボニル-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-メトキシカルボニル-4, 6-ビス〔(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕}ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-メトキシカルボニル-4, 6-ビス〔トリ(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル〕}ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0246] 本発明において、上記式(4a)又は(4b)に示される光学活性ビナフチルジヒドロキシ化合物は、例えば、上記式(5a)又は(5b)に示される光学活性ビナフチルジエステル化合物に、テトラヒドロフラン等の適当な溶剤中、 $LiAlH_4$ 等の水素アニオンを反応させることにより得られる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜30wt%、反応温度は通常-20℃〜30℃、好ましくは-10℃〜10℃、反応時間は通常10分間〜5時間、好ましくは20分〜2時間で行えば、良好な収率で目的のジヒドロキシルメチル体を与える。

- [0247] 本発明において、上記式(6a)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましく、そのうち上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが特に好ましい。
- [0248] 本発明において、上記式(6a)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリプロピルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリフェニルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル〕ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。
- [0249] 本発明において、上記式(6b)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましく、中でも上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された*n*-オクチル基であり、*n*が2である化合物が特に好ましい。
- [0250] 本発明において、上記式(6b)に示される光学活性ビナフチル化合物としては、具

体的には、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-2-トリフルオロメタンсульフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-2-トリフルオロメタンсульフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチル)エチル-2-トリフルオロメタンсульフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス〔(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕-2-トリフルオロメタンсульフォニル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス〔-トリス(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル〕-2-トリフルオロメタンсульフォニル〕ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0251] 本発明において、上記式(5a)又は(5b)に示される光学活性ビナフチルジメチルエステル化合物は、例えば、上記式(6a)又は(6b)に示される光学活性ビナフチル化合物に、ジメチルスルホキシド等の適当な溶剤中、パラジウム触媒及び酸を捕捉するためのジイソプロピルエチルアミン等の有機塩基存在下、加圧してもよい一酸化炭素雰囲気下、一酸化炭素及びメタノールを反応させることにより得られる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5-30wt%、反応圧力は通常1-30atm、好ましくは5-20atm、反応温度は通常室温-200℃、好ましくは80℃-130℃、反応時間は通常24-72時間で行われる。このとき使用するパラジウム触媒は、0価のものを用いても良いし、系内で2価のアセテート等から調製したものをを用いても良く、使用量は基質に対して通常5-20mol%用いる。またこのとき、塩基の使用量は基質に対して通常2-8当量、好ましくは2.5-5当量使用し、また、メタノールの使用量は基質に対して2-200当量、好ましくは10-50当量用いれば、良好な収率で目的のジエステル体を与える。

[0252] 本発明において、上記式(7a)に示される光学活性ビナフトール化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましく、そのうち上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる

置換基であるものが最も好ましい。

- [0253] 本発明において、上記式(7a)に示される光学活性ビナフトール化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリプロピルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリフェニルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジメチルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)-2-ヒドロキシ〕ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。
- [0254] 本発明において、上記式(7b)に示される光学活性ビナフトール化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらの中でも上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であり、nが2である化合物が最も好ましい。
- [0255] 本発明において、上記式(7b)に示される光学活性ビナフトール化合物としては、具体的には、例えば、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシ-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシ-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシ-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチル)エチル〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシ-4, 6-ビス〔(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル〕〕ナフチル、(R)-1, 1'-ビ-〔2-ヒドロキシ-4, 6-ビス〔-トリス(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル〕〕ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

- [0256] 本発明の上記式(6a)又は(6b)に示される光学活性ビナフチル化合物は、例えば、上記式(7a)又は(7b)に示される光学活性ビナフトール化合物に、ジクロルメタン等の反応に不活性な溶剤中、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、トリフルオロメタンスルホン酸無水物やトリフルオロメタンスルホンクロリド等のトリフレート化剤を反応させることにより得られる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜30wt%、反応温度は通常−78℃〜室温、反応時間は通常30分間〜3時間で行えば、良好な収率で目的のジトリフレート体を与える。
- [0257] 本発明において、上記式(8a)に示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であるものが好ましく、そのうち上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが最も好ましい。
- [0258] 本発明において、上記式(8a)に示される光学活性ビナフチルジエーテル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリプロピルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリイソプロピルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリフェニルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(ターシャリーブチルジチルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル、(R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(ターシャリーブチルジフェニルシリル)-2-メトキシメトキシ]ナフチル等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。
- [0259] 本発明において、上記式(8b)に示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエ

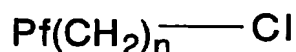
ーテル化合物としては、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であるものが好ましい。それらの中でも、上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であり、nが2である化合物が最も好ましい。

[0260] 本発明において、上記式(8b)に示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、(R)-1, 1'-ビー{2-メトキシメトキシ-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビー{2-メトキシメトキシ-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル}ナフチル、(R)-1, 1'-ビー{2-メトキシメトキシ-4-(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル-6-(2-パーフルオロオクチルエチル)}ナフチル、(R)-1, 1'-ビー{2-メトキシメトキシ-4, 6-ビス[(2-パーフルオロオクチルエチル)ジメチルシリル]}ナフチル、(R)-1, 1'-ビー{2-メトキシメトキシ-4, 6-ビス[トリス(2-パーフルオロオクチルエチル)シリル]}ナフチル、等が挙げられ、さらにそのエナンチオマーである(S)体が挙げられる。

[0261] 本発明において、上記式(7a)又は(7b)に示される光学活性ビナフトール化合物は、例えば、上記式(8a)又は(8b)に示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物に、ジクロロメタンやメタノール等の適当な溶剤中または混合溶剤中、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を反応させることにより得られる。このとき、有機酸の基質に対する使用量は、2-3当量が好ましく、溶液中の基質濃度は通常5-20wt%、反応温度は通常10℃-80℃、好ましくは30℃-60℃、反応時間は通常20分間-48時間、好ましくは2時間-24時間で行えば、良好な収率で目的のビナフトール体を与える。

[0262] 本発明において、上記式(8a)に示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物は、例えば、上記式(9a)に示される光学活性ビナフチルジエーテル化合物に、テトラヒドロフラン等の適当な溶剤中、ブチルリチウム等を反応させ、臭素原子をリチウム原子に交換させた後、上記式(10a)に示されるシリルクロリド、下記式(10b)

[0263] [化55]



(10b)

[0264] (上記式(10b)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。)

で示される化合物、又は上記式(10c)に示されるシリルクロリドを反応させることにより得られる。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜20wt%、反応温度は通常−100℃〜−50℃、好ましくは−85℃〜−75℃、アルキルリチウムの当量は、基質に対して8〜12当量、反応時間は通常20分間〜3時間、好ましくは30分間〜2時間で行えば、目的のリチオ体を与え、更にこれにアルキルシリルクロリドを基質に対して4〜8当量を同温にて添加し、反応温度は通常−80℃〜30℃、好ましくは0℃〜室温、反応時間は通常20分間〜2時間、好ましくは30分間〜1時間で行えば、良好な収率で目的物を与える。

[0265] 本発明において、上記式(9a)又は(9b)に示されるビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物としては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 が水素原子であるものが好ましい。

[0266] 本発明において、上記式(10a)に示されるシリルクロリドとしては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であるものが特に好ましい。

[0267] 本発明において、上記式(10c)に示されるシリルクロリドとしては、上記定義に該当する化合物であれば特に限定するものではないが、上記式(2c)において、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であり、nが2である化合物が特に好ましい。

[0268] 本発明において、上記式(9a)に示される化合物は、例えば上記式(11a)に示される化合物に、テトラヒドロフラン等の溶剤中、水素化ナトリウム等を作用させ、アルコキシンドとした後、クロロメチルメチルエーテルを添加する事によって得る事が出来る。このとき、溶液中の基質濃度は通常5〜20wt%、反応温度は通常−40℃〜室温、好

ましくは -10°C ～ 0°C 、反応時間は通常20分間～3時間、好ましくは30分間～2時間で行えば、目的物を良好な収率で与える。なお、上記式(9a)に示される化合物のうち、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 が水素原子である化合物は、J. Org. Chem. 2001, 66, 235 8. に記載される方法に従って合成することができる。

[0269] 本発明において、上記式(9b)に示される化合物は、対応するビナフトール体にテトラヒドロフラン等の溶剤中、水素化ナトリウム等を作用させ、アルコキシドとした後、クロロメチルメチルエーテルを添加する事によって得る事が出来る。このとき、溶液中の基質濃度は通常5～20wt%、反応温度は通常 -40°C ～室温、好ましくは -10°C ～ 0°C 、反応時間は通常20分間～3時間、好ましくは30分間～2時間で行えば、目的物を良好な収率で与える。

[0270] 本発明において、上記式(1a)又は(1b)に示される光学活性四級アンモニウム塩は、不斉相間移動触媒として使用される。

[0271] 例えば、上記式(1a)又は(1b)に示される光学活性四級アンモニウム塩を相間移動触媒として、上記式(12)に示されるグリシンエステルのシッフ塩基を、2相の溶剤中で、上記式(13)に示されるハロゲン化アルキルと不斉アルキル化反応させ、上記式(14)に示される化合物を立体選択的に製造する方法においては、溶剤はトルエン等の水と混和しない炭化水素系溶剤と、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属を40～60wt%含む水溶液の5:1～1:3混合液、好ましくは5:1～1:1混合液を用い、溶液中の基質濃度は通常5～20wt%、反応温度は通常 -40°C ～ 10°C 、好ましくは -25°C ～ 5°C 、反応時間は通常1時間～200時間、好ましくは5時間～180時間で行われる。このとき使用する相間移動触媒の使用量は基質に対して0.5～2mol%、好ましくは0.8～1.2mol%用いれば、高収率、高立体選択的に目的の光学活性 α -アミノ酸誘導体を得ることができる。

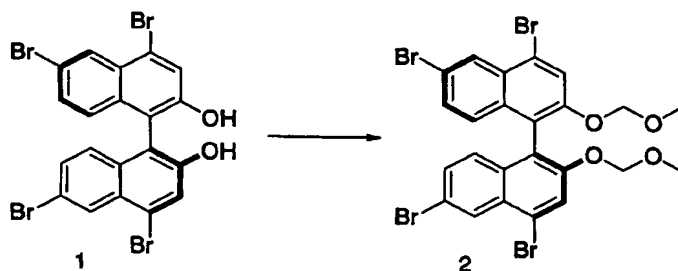
[0272] また、上記製造方法において、相間移動触媒として、上記式(1a)又は(1b)に示される光学活性四級アンモニウム塩を用いれば、触媒の軸不斉が(R, R)体のものを用いたときには、上記式(16)で示される生成物は(S)体を与え、逆に(S, S)体の触媒を用いたときには、生成物は(R)体を与える。

- [0273] 本発明においては、水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤、有機溶剤、及び水の3相を含んでなる溶液中で、上記の反応を行うことができる。このとき使用する、水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤としては、例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン等のパーフルオロ化されたアルカン類、シクロアルカン類等のフルオラス溶剤が挙げられ、使用する有機溶剤に対する容積比で0.1〜1.0倍量添加した条件で行うことができる。
- [0274] 本発明においては、反応後に、触媒として使用した上記式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩を回収することができる。
- [0275] 本発明において回収方法としては、特に限定するものではないが、例えば、有機溶剤、水、有機溶剤-水混合溶剤、及び／又は水素がフッ素原子で置換された有機溶剤を用い、上記式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の含有物(例えば、上記反応の反応液)から、当該アンモニウム塩を分層することにより、容易に回収することができる。必要であれば、反応液を、水及びトルエン等の有機溶剤を用いて希釈した後、例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン等のパーフルオロ化されたアルカン類、シクロアルカン類等のフルオラス溶剤を用いて分層することにより、フルオラス相から触媒のみを高収率で回収することができる。
- [0276] 本発明において、回収した触媒の精製は、フルオラス溶液からフルオラス溶剤を除去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付した後、ジクロロメタン／メタノール混合溶剤など極性の比較的高い有機溶剤で溶出する事で精製可能である。また、フルオラス溶剤を濃縮した粗回収物をそのまま再反応用の触媒として用いる事も可能である。

実施例

- [0277] 以下、上記式(1a)で示される軸不斉含有スピロ型光学活性四級アンモニウム塩に関して、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。
- [0278] 実施例1 (R)-1,1'-ビス-(4,6-ジブromo-2-メトキシメトキシ)ナフチル(2)の合成

[0279] [化56]

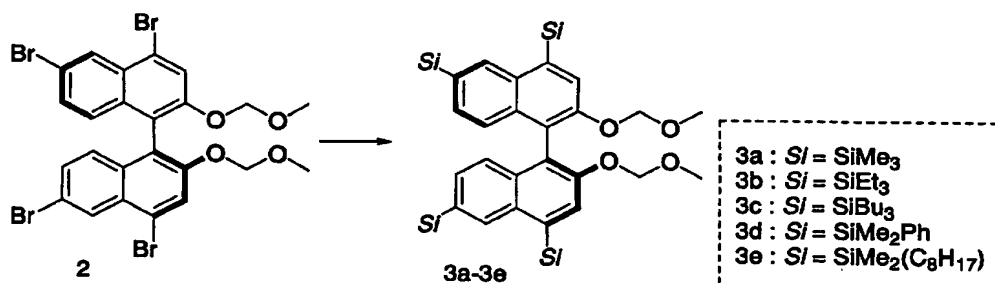


[0280] アルゴン雰囲気下、化合物1 (6.02g, 10mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (50mL) へ、60%水素化ナトリウム (0.880g, 22mmol) を0℃で加え10分間攪拌した。ついで、クロロメチルメチルエーテル (1.67mL, 22mmol) を0℃で加えた後、反応混合物を室温まで昇温し、1時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、得られた白色固体にヘキサン (30mL) を加え、これを濾過することで、化合物2 (6.90g, 10mmol) を定量的に得た。

[0281] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.43 (2H, d, $J=2.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.94 (2H, s, Ar-H), 7.33 (2H, dd, $J=2.4\text{Hz}$, 9.2Hz, Ar-H), 6.96 (2H, d, $J=9.2\text{Hz}$, Ar-H), 5.07 (2H, d, $J=7.2\text{Hz}$, Ar- OCH_2), 4.98 (2H, d, $J=7.2\text{Hz}$, Ar- OCH_2), 3.20 (6H, s, OCH_3).

[0282] 実施例2～実施例6 (R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリアルキルシリル)-2-メトキシメトキシ}ナフチル (3a～3e) の合成

[0283] [化57]



[0284] アルゴン雰囲気下、化合物2 (0.207g, 0.30mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (10 mL) へ、1.40M tert-ブチルリチウム溶液 (1.93mL, 2.7mmol) を-78℃で滴

下し15分間攪拌した。ついで、対応するトリアルキルククロシラン(1. 80mmol)を-78℃で加えた後、反応混合物を室温まで昇温し、4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し、化合物3a-3eを60-85%の収率で得た。

[0285] 実施例2-実施例6の生成物の化合物データを以下に記す。

[0286] <実施例2の生成物(化合物3a)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-メトキシメトキシ〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8. 29(2H, s, Ar-H), 7. 72(2H, s, Ar-H), 7. 31(2H, dd, J=1. 2Hz, 8. 4Hz, Ar-H), 7. 16(2H, d, J=8. 4Hz, Ar-H), 5. 03(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 4. 95(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 3. 15(6H, s, OCH₃), 0. 55(18H, s, SiCH₃), 0. 27(18H, s, SiCH₃).

[0287] <実施例3の生成物(化合物3b)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-メトキシメトキシ〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8. 24(2H, s, Ar-H), 7. 67(2H, s, Ar-H), 7. 31(2H, dd, J=1. 2Hz, 8. 4Hz, Ar-H), 7. 19(2H, d, J=8. 4Hz, Ar-H), 5. 04(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 4. 91(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 2. 97(6H, s, OCH₃), 1. 40-0. 80(60H, m, SiCH₂CH₃).

[0288] <実施例4の生成物(化合物3c)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-メトキシメトキシ〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8. 25(2H, s, Ar-H), 7. 64(2H, s, Ar-H), 7. 31(2H, d, J=8. 4Hz, Ar-H), 7. 21(2H, d, J=8. 4Hz, Ar-H), 5. 04(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 4. 89(2H, d, J=6. 4Hz, Ar-OCH₂), 2. 89(6H, s, OCH₃), 1. 39-0. 80(108H, m, SiCH₂CH₂CH₂CH₃).

[0289] <実施例5の生成物(化合物3d)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-メトキシメトキシ〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8. 05(2H, s, Ar-H), 7. 33(2H, s, Ar-

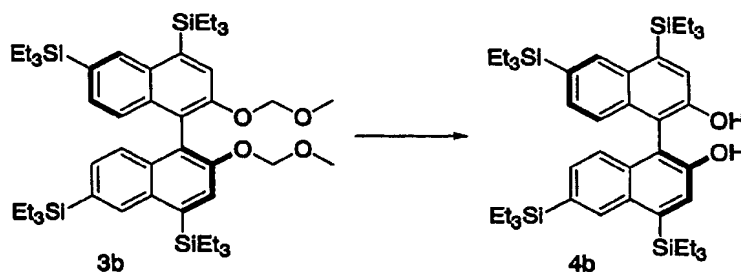
H), 7.59–7.28 (22H, m, Ar–H), 7.10 (2H, d, $J=8.4$ Hz, Ar–H), 5.97 (2H, d, $J=6.4$ Hz, Ar–OCH₂), 4.88 (2H, d, $J=6.4$ Hz, Ar–OCH₂), 3.04 (6H, s, OCH₃), 0.67 (12H, s, SiCH₃), 0.41 (12H, s, SiCH₃).

[0290] <実施例6の生成物(化合物3e)>

(R)–1, 1'–ビス{4, 6–ビス(ジメチルオクチルシリル)–2–メトキシメトキシ}ナフチル:¹H–NMR (400MHz, CDCl₃) σ 8.27 (2H, s, Ar–H), 7.70 (2H, s, Ar–H), 7.30 (2H, dd, $J=1.2$ Hz, 8.4 Hz, Ar–H), 7.16 (2H, d, $J=8.4$ Hz, Ar–H), 5.03 (2H, d, $J=6.4$ Hz, Ar–OCH₂), 4.93 (2H, d, $J=6.4$ Hz, Ar–OCH₂), 3.09 (6H, s, OCH₃), 1.45–0.72 (68H, m, SiC₈H₁₇), 0.48 (12H, s, SiCH₃), 0.27 (12H, s, SiCH₃).

[0291] 実施例7 (R)–1, 1'–ビス{4, 6–ビス(トリエチルシリル)–2–ヒドロキシ}ナフチル(4b)の合成

[0292] [化58]



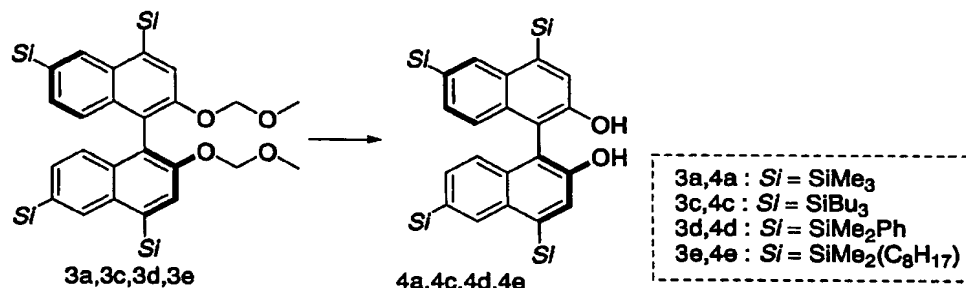
[0293] 化合物3b (0.30mmol) のジクロロメタン (10mL) 及びメタノール (10mL) 溶液へ、p–トルエンスルホン酸一水和物 (0.114g, 0.60mmol) を室温に加え、50℃で24時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮し、化合物4bを定量的収率で得た。

[0294] ¹H–NMR (400MHz, CDCl₃) σ 8.28 (2H, s, Ar–H), 7.54 (2H, s, Ar–H), 7.39 (2H, dd, $J=1.2$ Hz, 8.4 Hz, Ar–H), 7.29 (2H, d, $J=8.4$ Hz, Ar–H), 4.99 (2H, s, OH), 1.11–0.80 (60H, m, SiCH₂CH₃).

実施例8–実施例11 (R)–1, 1'–ビス{4, 6–ビス(トリアルキルシリル)–2–ヒドロ

キシ}ナフチル(4a, 4c, 4d, 4e)の合成

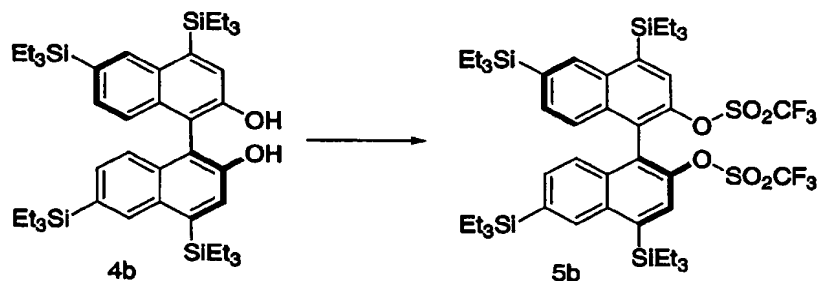
[0295] [化59]



[0296] 出発原料として、化合物3bの代わりに化合物3a, 3c, 3d, 3eのいずれかを用いる事以外は実施例7に記載の方法と同じ方法により、化合物4a, 4c, 4d, 4eをいずれも定量的収率で得た。

[0297] 実施例12 (R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルフォニル}ナフチル(5b)の合成

[0298] [化60]



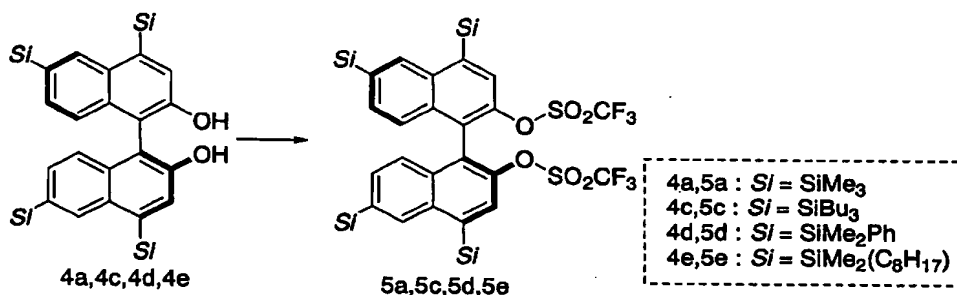
[0299] アルゴン雰囲気下、化合物4b(3.70mmol)のジクロロメタン溶液(25mL)へ、トリエチルアミン(11.1mmol)を加えた後、-78℃まで冷却した。次いでトリフルオロメタンスルホン酸無水物(11.1mmol)を滴下し、反応混合物を室温まで昇温して1時間攪拌した。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物5bを定量的収率で得た。

[0300] ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.35(2H, s, Ar-H), 7.71(2H, s, Ar-H), 7.47(2H, dd, J=1.2Hz, 8.4Hz, Ar-H), 7.30(2H, d, J=8.4Hz, Ar-

H), 1. 11–0. 85(60H, m, SiCH_2CH_3).

実施例13–実施例16 (R)–1, 1'–ビ–{4, 6–ビス(トリアルキルシリル)–2–トリフルオロメタンスルホニル}ナフチル(5a, 5c, 5d, 5e)の合成

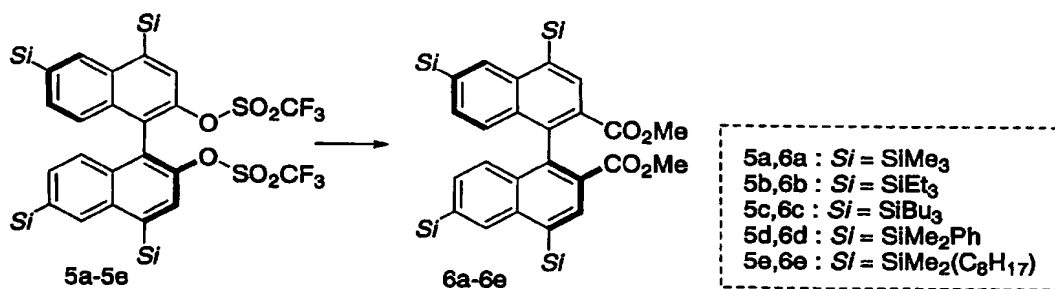
[0301] [化61]



[0302] 出発原料として、化合物4bの代わりに化合物4a, 4c, 4d, 4eのいずれかを用いる事以外は実施例12に記載の方法と同じ方法により、化合物5a, 5c, 5d, 5eをいずれも定量的収率で得た。

[0303] 実施例17–実施例21 (R)–1, 1'–ビ–{4, 6–ビス(トリアルキルシリル)–2–メトキシカルボニル}ナフチル(6a–6e)の合成

[0304] [化62]



[0305] アルゴン雰囲気下、化合物5a–5eのうちいずれか1種類(0. 70mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15mol%)、dppp(16. 5mol%)に、 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (0. 51mL)、 MeOH (1. 0mL)、 DMSO (2. 0mL)を加えた後、反応容器を CO 雰囲気下15atmに加圧し、 100°C にて24時間攪拌した。反応混合物を水にあげ酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物6a–6eを、58–80

%の収率で得た。

[0306] 実施例17～実施例21の生成物の化合物データを以下に記す。

[0307] <実施例17の生成物(化合物6a)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリメチルシリル)-2-メトキシカルボニル〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.34(2H, s, Ar-H), 8.33(2H, s, Ar-H), 7.31(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 7.03(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 3.53(6H, s, CO₂CH₃), 0.57(18H, s, SiCH₃), 0.30(18H, s, SiCH₃).

[0308] <実施例18の生成物(化合物6b)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-メトキシカルボニル〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.31(2H, s, Ar-H), 8.28(2H, s, Ar-H), 7.32(2H, dd, J=1.2Hz, 8.4Hz, Ar-H), 7.11(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 3.32(6H, s, CO₂CH₃), 1.12-0.82(60H, m, SiCH₂CH₃).

[0309] <実施例19の生成物(化合物6c)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(トリブチルシリル)-2-メトキシカルボニル〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.32(2H, s, Ar-H), 8.27(2H, s, Ar-H), 7.32(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 7.13(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 3.27(6H, s, CO₂CH₃), 1.38-0.81(108H, m, SiCH₂CH₂CH₂CH₃).

[0310] <実施例20の生成物(化合物6d)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)-2-メトキシカルボニル〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.40(2H, s, Ar-H), 8.11(2H, s, Ar-H), 7.52(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 7.38-7.22(20H, m, Ar-H), 7.10(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 3.49(6H, s, CO₂CH₃), 0.70(12H, s, SiCH₃), 0.37(12H, s, SiCH₃).

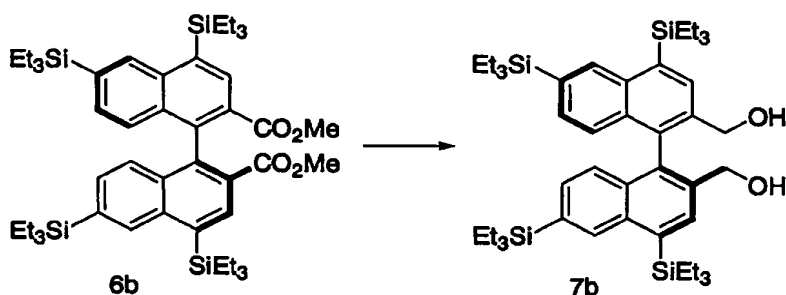
[0311] <実施例21の生成物(化合物6e)>

(R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)-2-メトキシカルボニル〕ナフチル:¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8.33(2H, s, Ar-H), 8.30(2H, s, Ar-H), 7.29(2H, dd, J=1.2Hz, 8.4Hz, Ar-H), 7.04(2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 3.47(6H, s, CO₂CH₃), 1.43-0.75(68H, m, SiC₈H₁₇), 0.55(

12H, s, SiCH₃), 0.28(12H, s, SiCH₃).

[0312] 実施例22 (R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-ヒドロキシメチル]ナフチル(7b)の合成

[0313] [化63]

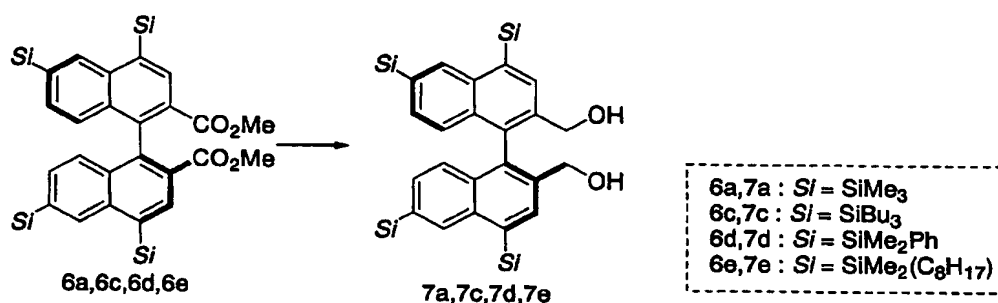


[0314] アルゴン雰囲気下、LiAlH₄ (1.30mmol) のテトラヒドロフラン溶液に、化合物6b (0.44mmol) を0℃で加えた後、1時間攪拌した。反応混合物をMeOH、次いで飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、ジエチルエーテルにて抽出した。無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物7bを定量的収率で得た。

[0315] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) σ 8.31 (2H, s, Ar-H), 7.84 (2H, s, Ar-H), 7.32 (2H, dd, J=1.2Hz, 8.4Hz, Ar-H), 7.05 (2H, d, J=8.4Hz, Ar-H), 4.42 (2H, d, J=11.6Hz, ArCH₂), 4.16 (2H, d, J=11.6Hz, ArCH₂), 2.86 (2H, br s, OH), 1.13-0.80 (60H, m, SiCH₂CH₃).

[0316] 実施例23～実施例26 (R)-1, 1'-ビス-[4, 6-ビス(トリアルキルシリル)-2-ヒドロキシメチル]ナフチル(7a, 7c, 7d, 7e)の合成

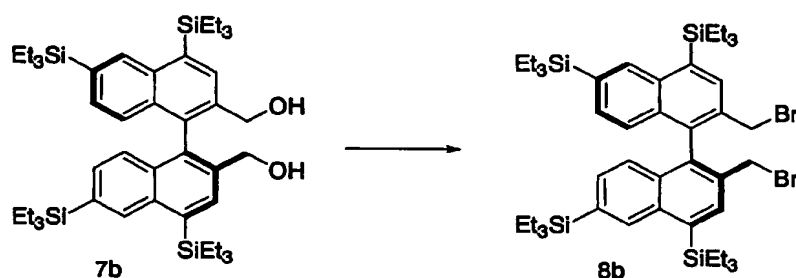
[0317] [化64]



[0318] 出発原料として、化合物6bの代わりに化合物6a, 6c, 6d, 6eのいずれかを用いる事以外は実施例22に記載の方法と同じ方法により、化合物7a, 7c, 7d, 7eをいずれも定量的収率で得た。

[0319] 実施例27 (R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリエチルシリル)-2-ブロモメチル}ナフチル(8b)の合成

[0320] [化65]



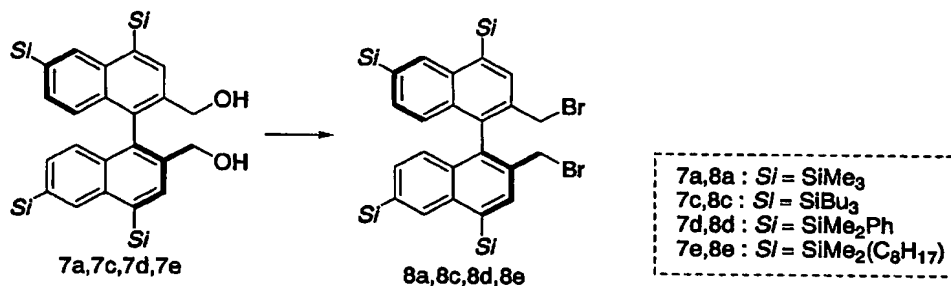
[0321] 化合物7b(0. 20mmol)のテトラヒドロフラン溶液(10mL)へ、トリフェニルホスフィン(0. 315g, 1. 2mmol)及び四臭化炭素(0. 398g, 1. 2mmol)を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン溶媒で溶出し、化合物8bを定量的収率で得た。

[0322] ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) σ 8. 28(2H, s, Ar-H), 7. 87(2H, s, Ar-H), 7. 34(2H, dd, J=1. 2Hz, 8. 4Hz, Ar-H), 7. 06(2H, d, J=8. 4Hz, Ar-H), 4. 24(4H, s, ArCH₂), 1. 13-0. 80(60H, m, SiCH₂CH₃).

[0323] 実施例28-実施例31 (R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(トリアルキルシリル)-2-ブロ

モメチル}ナフチル(8a, 8c, 8d, 8e)の合成

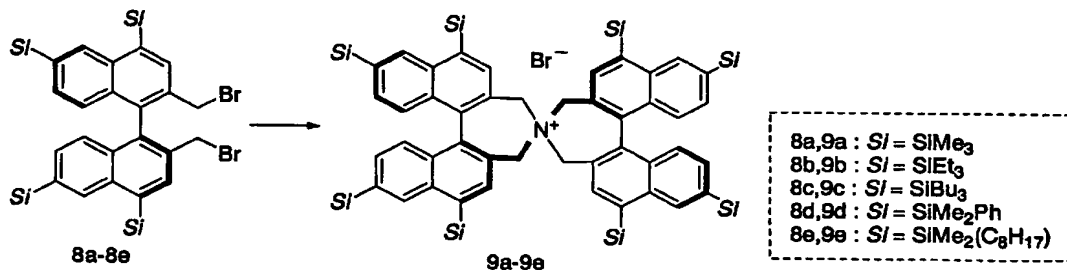
[0324] [化66]



[0325] 出発原料として、化合物7bの代わりに化合物7a, 7c, 7d, 7eのいずれかを用いる事以外は実施例27に記載の方法と同じ方法により、化合物8a, 8c, 8d, 8eをいずれも定量的収率で得た。

[0326] 実施例32～実施例36 スピロービス[{(R)-1, 1'-ビス(4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル)}2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド、(9a-9e)の合成

[0327] [化67]



[0328] 化合物8a～8eのうちいずれか1種類(3.15mmol)に、28%アンモニア水(0.77 mL, 12.6mmol)、アセトニトリル(5mL)を加えた後、封管し、反応容器を還流下24時間攪拌した。反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジクロロメタン/メタノール混合溶媒で溶出し化合物9a-9eを、25～65%の収率で得た。

[0329] 実施例32～実施例36の生成物の化合物データを以下に記す。

[0330] <実施例32の生成物(化合物9a)>

スピロービス[{(R)-1, 1'-ビス(4, 6-ビス(トリメチルシリル)ナフチル)}2, 2'-ジ

メチル]アンモニウムブロミド: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.50 (4H, s, Ar-H), 7.80 (4H, s, Ar-H), 7.44 (4H, d, $J=8.8\text{Hz}$, Ar-H), 7.30 (4H, d, $J=8.8\text{Hz}$, Ar-H), 4.46 (4H, d, $J=14.0\text{Hz}$, ArCH_2), 4.10 (4H, d, $J=14.0\text{Hz}$, ArCH_2), 0.73 (36H, s, SiCH_3), 0.36 (36H, s, SiCH_3).

[0331] <実施例33の生成物(化合物9b)>

スピロービス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(トリエチルシリル)ナフチル}}]-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.48 (4H, s, Ar-H), 7.91 (4H, s, Ar-H), 7.43 (4H, dd, $J=1.2\text{Hz}$, 8.4Hz, Ar-H), 7.25 (4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4.38 (4H, d, $J=13.2\text{Hz}$, ArCH_2), 4.08 (4H, d, $J=13.2\text{Hz}$, ArCH_2), 1.32-0.85 (120H, m, SiCH_2CH_3).

[0332] <実施例34の生成物(化合物9c)>

スピロービス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(トリブチルシリル)ナフチル}}]-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.47 (4H, s, Ar-H), 7.85 (4H, s, Ar-H), 7.36 (4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.13 (4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4.39 (4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 4.15 (4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 1.43-0.85 (108H, m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

[0333] <実施例35の生成物(化合物9d)>

スピロービス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(ジメチルフェニルシリル)ナフチル}}]-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.23 (4H, s, Ar-H), 8.18 (4H, s, Ar-H), 7.57-7.21 (48H, m, Ar-H), 4.61 (4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 4.27 (4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 0.81 (12H, s, SiCH_3), 0.74 (12H, s, SiCH_3), 0.39 (12H, s, SiCH_3), 0.38 (12H, s, SiCH_3).

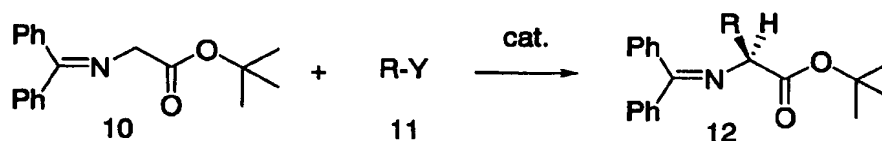
[0334] <実施例36の生成物(化合物9e)>

スピロービス[{(R)-1, 1'-ビ- {4, 6-ビス(ジメチルオクチルシリル)ナフチル}}]-2, 2'-ジメチル]アンモニウムブロミド: $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.47 (4H, s, Ar-H), 7.96 (4H, s, Ar-H), 7.41 (4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.26 (4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4.43 (4H, d, $J=13.2\text{Hz}$, ArCH_2), 4.11 (4H,

d, $J=13.2\text{ Hz}$, ArCH_2), 1.53–0.80 (136H, m, $\text{SiC}_8\text{H}_{17}$), 0.73 (12H, s, SiCH_3), 0.70 (12H, s, SiCH_3), 0.35 (12H, s, SiCH_3), 0.34 (12H, s, SiCH_3).

[0335] 実施例37ー実施例52 化合物(9a)ー化合物(9e)を光学活性相間移動触媒として用いた不斉アルキル化反応

[0336] [化68]



[0337] 式(12)の化合物10(0.5mmol)、相間移動触媒[化合物(9a)、化合物(9b)、化合物(9c)、化合物(9d)、化合物(9e)中のいずれか一種類](0.05mmol)、トルエン(3.3mL)、及び50%水酸化カリウム水溶液(1.0mL)の混合物に、表1中のR-Yで示される式(13)の化合物11(0.6mmol)を0℃で滴下し、同温にて攪拌した後、混合物を水にあげた。エーテルにて抽出後、抽出液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後に、減圧濃縮をおこなった。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーに付し、式(14)のアルキル化化合物12を得た。各相間移動触媒、及び各アルキル化剤を適用したときの結果を表1にあわせて示した。

[0338] 尚、各反応生成物の光学純度は、J. Am. Chem. Soc. 1999, Vol. 121, No. 27, 6519–6520に記載の方法に従って決定した。

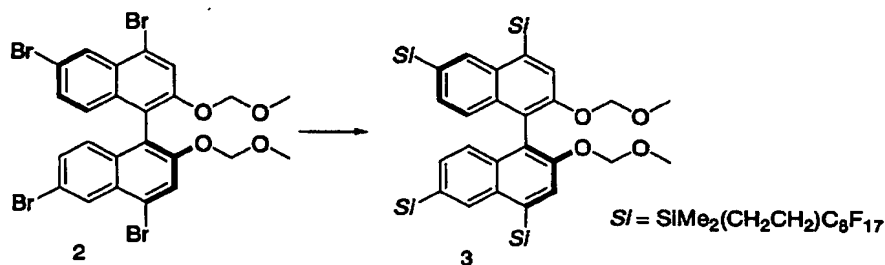
[0339] [表1]

実施例	R - Y	C a t .	T i m e [h]	Y i e l d [%]	E e [%]
3 7	P h C H ₂ B r	9 e	1 7 2	9 6	9 9
3 8	"	9 d	2 6	9 8	9 8
3 9	"	9 c	5 0	9 2	9 9
4 0	"	9 b	6	9 7	9 7
4 1	"	9 a	9 6	6 0	9 2
4 2	M e I	9 e	1 4	9 2	9 3
4 3	"	9 d	1 6	9 2	9 2
4 4	"	9 c	1 0	9 3	8 8
4 5	"	9 b	2 2	9 0	8 9
4 6	"	9 a	1 0	9 2	9 2
4 7	C H ₂ = C H C H ₂ B r	9 e	9 6	9 8	9 8
4 8	H C ≡ C C H ₂ B r	9 e	3 2	9 6	9 9
4 9	E t I	9 e	1 0	8 7	9 8
5 0	H e x I	9 e	1 0	8 1	9 7
5 1	<i>i</i> P r - I	9 e	1 5	7 0	9 5
5 2	<i>c</i> P e n t - I	9 e	1 5	7 5	9 6

[0340] 次に、以下、上記式(1b)で示されるフッ素含有光学活性四級アンモニウム塩に関して、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0341] 実施例53 (R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-メトキシメトキシ〕ナフチル(3)の合成

[0342] [化69]

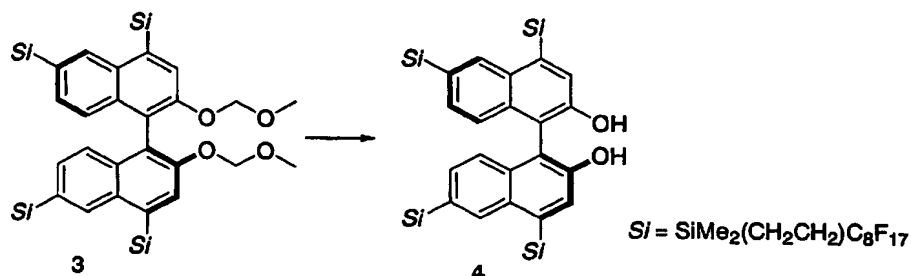


[0343] アルゴン雰囲気下、化合物2(0.207g, 0.30mmol)のテトラヒドロフラン溶液(10 mL)へ、1.40M tert-ブチルリチウム溶液(1.93mL, 2.7mmol)を $-78^{\circ}C$ で滴下し15分間攪拌した。ついで、ジメチル(パーフルオロオクチル)エチルクロロシラン(1.80mmol)を $-78^{\circ}C$ で加えた後、反応混合物を室温まで昇温し、4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル/ヘキサン混合溶媒で溶出し、化合物3を85%の収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0344] 1H -NMR(400MHz, $CDCl_3$) σ 8.21(2H, s, Ar-H), 7.74(2H, s, Ar-H), 7.30(2H, d, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 7.18(2H, d, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 5.07(2H, d, $J=6.8$ Hz, Ar-OCH₂), 4.95(2H, d, $J=6.8$ Hz, Ar-OCH₂), 3.10(6H, s, OCH₃), 2.16-1.95(8H, m, CH₂CF₂), 1.32-1.27(4H, m, SiCH₂H₂), 1.02-0.98(4H, m, SiCH₂), 0.61(12H, s, SiCH₃), 0.37(6H, s, SiCH₃), 0.36(6H, s, SiCH₃).

[0345] 実施例54 (R)-1, 1'-ビス{4, 6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-ヒドロキシ}ナフチル(4)の合成

[0346] [化70]

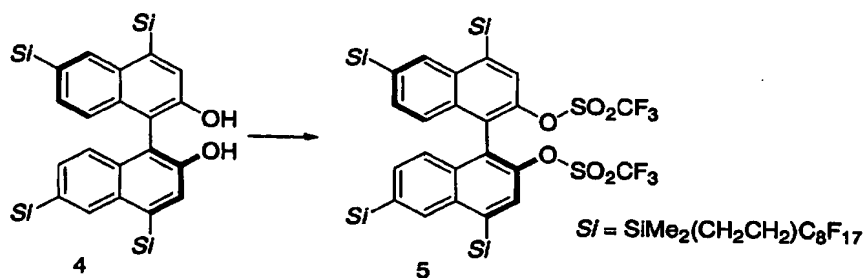


[0347] 化合物3(0.30mmol)のジクロロメタン(10mL)及びメタノール(10mL)溶液へ、*p*-トルエンスルホン酸一水和物(0.114g, 0.60mmol)を室温に加え、50℃で24時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮し、化合物4を定量的収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0348] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.23(2H, s, Ar-H), 7.58(2H, s, Ar-H), 7.39(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.20(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 5.01(2H, s, OH), 2.13–1.97(8H, m, CH_2CF_2), 1.33–1.28(4H, m, SiCH_2), 1.04–0.99(4H, m, SiCH_2), 0.61(12H, s, SiCH_3), 0.37(12H, s, SiCH_3).

[0349] 実施例55 (R)-1,1'-ビス{4,6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-トリフルオロメタンスルホン}ナフチル(5)の合成

[0350] [化71]



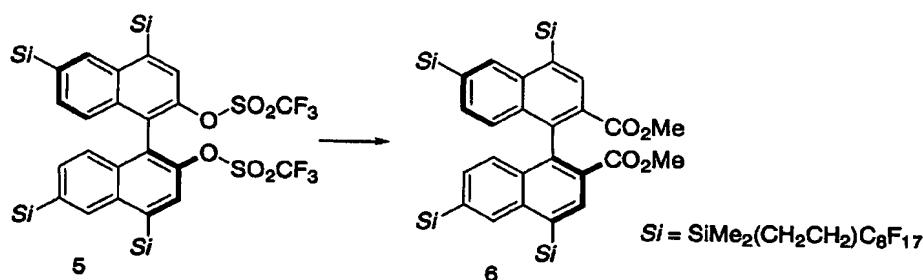
[0351] アルゴン雰囲気下、化合物4(3.70mmol)のジクロロメタン溶液(25mL)へ、トリエチルアミン(11.1mmol)を加えた後、−78℃まで冷却した。次いでトリフルオロメタンスルホン酸無水物(11.1mmol)を滴下し、反応混合物を室温まで昇温して1時間攪

拌した。反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物5を定量的収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0352] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.33 (2H, s, Ar-H), 7.72 (2H, s, Ar-H), 7.47 (2H, dd, $J=1.2\text{Hz}$, 8.4Hz, Ar-H), 7.32 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 2.05–1.87 (8H, m, CH_2CF_2), 1.35–1.24 (4H, m, SiCH_2), 1.05–1.01 (4H, m, SiCH_2), 0.66 (6H, s, SiCH_3), 0.64 (6H, s, SiCH_3), 0.43 (6H, s, SiCH_3), 0.41 (6H, s, SiCH_3).

[0353] 実施例56 (R)-1, 1'-ビ-〔4, 6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-メキシカルボニル〕ナフチル(6)の合成

[0354] [化72]



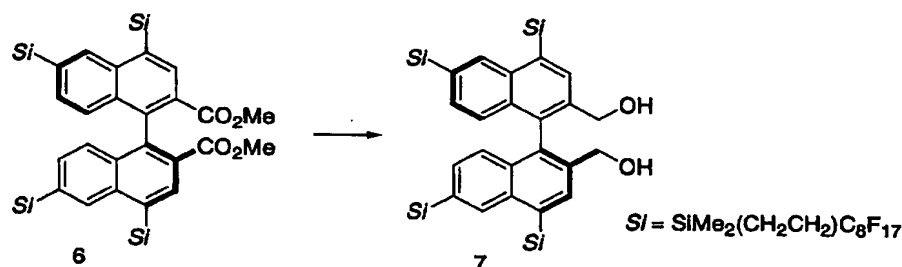
[0355] アルゴン雰囲気下、化合物5 (0.70mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15mol%)、dppp (16.5mol%) に、 $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (0.51mL)、MeOH (1.0mL)、DMSO (2.0mL) を加えた後、反応容器をCO雰囲気下15atmに加圧し、100℃にて24時間攪拌した。反応混合物を水にあげ酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物6を、70%の収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0356] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.36 (2H, s, Ar-H), 8.29 (2H, s, Ar-H), 7.33 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.23 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 3.50 (6H, s, CO_2CH_3), 2.18–1.93 (8H, m, CH_2CF_2), 1.35–1.31 (4H, m, SiCH_2), 1.04–1.00 (4H, m, SiCH_2), 0.53 (12H, s, SiCH_3), 0.38 (12H, s, SiCH_3).

, SiCH_3).

[0357] 実施例57 (R)-1, 1'-ビ-{4, 6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-ヒドロキシメチル}ナフチル(7)の合成

[0358] [化73]

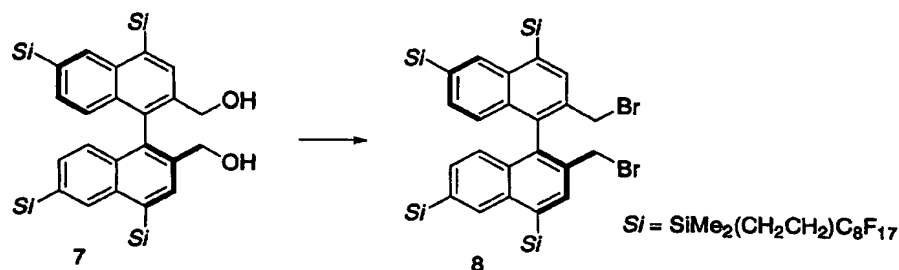


[0359] アルゴン雰囲気下、 LiAlH_4 (1. 30mmol) のテトラヒドロフラン溶液に、化合物6 (0. 44mmol) を 0°C で加えた後、1時間攪拌した。反応混合物をMeOH、次いで飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、ジエチルエーテルにて抽出した。無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジエチルエーテル／ヘキサン混合溶媒で溶出し化合物7を定量的収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0360] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8. 27 (2H, s, Ar-H), 7. 90 (2H, s, Ar-H), 7. 33 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7. 10 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4. 43 (2H, d, $J=11.6\text{Hz}$, ArCH_2), 4. 14 (2H, d, $J=11.6\text{Hz}$, ArCH_2), 3. 20 (2H, br s, OH), 2. 16–1. 98 (8H, m, CH_2CF_2), 1. 34–1. 29 (4H, m, SiCH_2), 1. 06–1. 01 (4H, m, SiCH_2), 0. 63 (12H, s, SiCH_3), 0. 37 (12H, s, SiCH_3).

[0361] 実施例58 (R)-1, 1'-ビ-{4, 6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)-2-ブロモメチル}ナフチル(8)の合成

[0362] [化74]

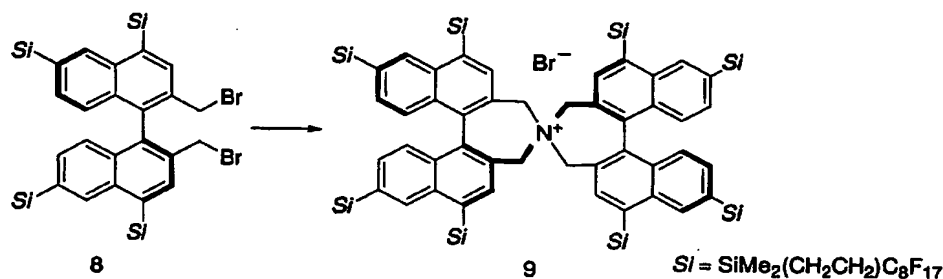


[0363] 化合物7 (0.20mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (10mL) へ、トリフェニルホスフィン (0.315g, 1.2mmol) 及び四臭化炭素 (0.398g, 1.2mmol) を加え、室温で4時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水にあげジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン溶媒で溶出し、化合物8を定量的収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0364] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.25 (2H, s, Ar-H), 7.89 (2H, s, Ar-H), 7.35 (2H, dd, $J=1.2\text{Hz}$, 8.4Hz, Ar-H), 7.09 (2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4.23 (4H, s, ArCH_2), 2.17–1.97 (8H, m, CH_2CF_2), 1.34–1.25 (4H, m, SiCH_2), 1.04–1.00 (4H, m, SiCH_2), 0.64 (12H, s, SiCH_3), 0.38 (12H, s, SiCH_3).

[0365] 実施例59 スピロービス-[(R)-1,1'-ビス-[4,6-ビス(2-パーフルオロオクチルエチルジメチルシリル)]ナフチル-2,2'-ジメチル}アンモニウムブロミド (9) の合成

[0366] [化75]



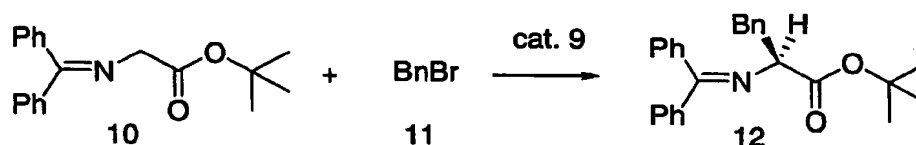
[0367] 化合物8 (3.15mmol) に、28%アンモニア水 (0.77mL, 12.6mmol)、アセトニトリル (5mL) を加えた後、封管し、反応容器を還流下24時間攪拌した。反応混合物

を水にあけジクロロメタンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ジクロロメタン／メタノール混合溶媒で溶出し化合物9を、35%の収率で得た。生成物の化合物データを以下に記す。

[0368] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) σ 8.41(4H, s, Ar-H), 8.06(4H, s, Ar-H), 7.39(4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 7.25(4H, d, $J=8.4\text{Hz}$, Ar-H), 4.48(4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 4.26(4H, d, $J=13.6\text{Hz}$, ArCH_2), 2.20–1.98(16H, m, CH_2CF_2), 1.44–1.40(8H, m, SiCH_2), 1.07–1.03(8H, m, SiCH_2), 0.84(12H, s, SiCH_3), 0.79(12H, s, SiCH_3), 0.60(12H, s, SiCH_3), 0.43(12H, s, SiCH_3).

[0369] 実施例60 化合物(9)を光学活性相間移動触媒として用いた不斉アルキル化反応と触媒回収及び触媒の再利用

[0370] [1476]



[0371] アルゴン雰囲気下、式(12)に相当する化合物(10) (0. 3mmol)、及び式(1)に相当する化合物(9) (0. 009mmol)のトルエン(3. 0mL)溶液に、0℃でベンジルプロミド(11) (0. 36mmol)を加えた。次いで、50%水酸化カリウム水溶液(1. 0mL)滴下し、混合物を同温にて激しく96時間攪拌した。混合物を水(3. 0mL)及びトルエン(3. 0mL)で希釈した後、FC-72(パーフルオロヘキサン) (3. 0mL×3)で化合物(9)を抽出した。フルオラス溶剤を減圧留去して得られた残渣(触媒として定量的に回収)は、それ以上精製せず、次の反応に再利用した。化合物(12)を主として含む粗生成物のトルエン／水混合溶液は、エーテルにて抽出後、抽出された有機相を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後に、減圧濃縮をおこない、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーに付し、アルキル化化合物12を得た。結果を表2に示す。

[0372] 实施例61

実施例60に続いて、再利用のために回収した触媒を用いて、同一の反応スケールで同一の反応操作、同一の後処理を繰り返した。結果を表2にあわせて示す。

[0373] 実施例62

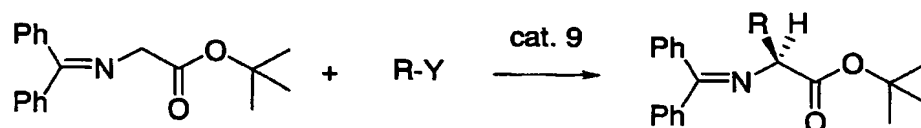
実施例61に引き続いてさらに再度回収された触媒を用いて、同一の反応スケールで同一の反応操作、同一の後処理を繰り返した。結果を表2にあわせて示す。

[0374] [表2]

	触媒 9 (使用回数)	時間 (h)	収率 (%)	光学純度 (%)
実施例 6 0	1 回目	9 6	8 2	9 0
実施例 6 1	2 回目	9 6	7 9	9 2
実施例 6 2	3 回目	9 6	8 1	9 2

[0375] 実施例63、実施例64 化合物(9)を光学活性相間移動触媒として用いた不斉アルキル化反応

[0376] [化77]



[0377] 表3中のR-Yに示す基質を用いる以外は、実施例60と同じ方法で化合物(9)を触媒として用いた不斉アルキル化反応をおこなった。結果を表3にあわせて示す。

[0378] [表3]

	R - Y	時間 (h)	収率 (%)	光学純度 (%)
実施例 6 3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	1 4 2	8 0	8 4
実施例 6 4	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	1 4 0	8 1	9 0

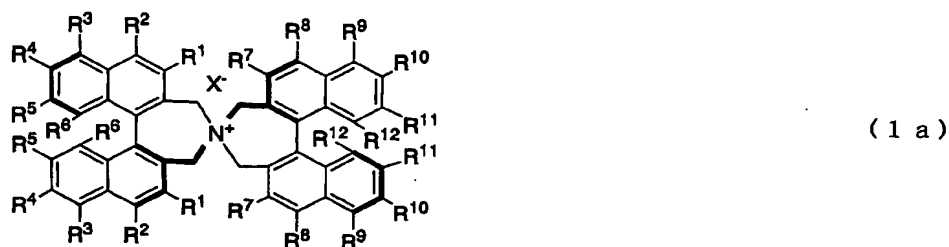
[0379] 尚、各反応生成物の光学純度は、J. Am. Chem. Soc. 1999, Vol. 121, No. 2

7, 6519-6520に記載の方法に従って決定した。

請求の範囲

[1] 下記式(1a)で示される光学活性四級アンモニウム塩。

[化1]



[上記式(1a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化2]



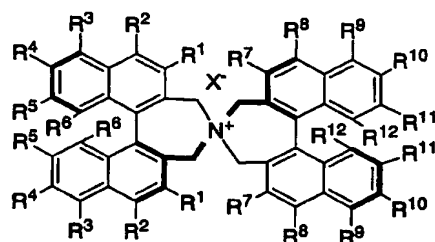
(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

X^- は、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン、又はヘキサフルオロリン酸イオンを表す。

また、二つのビナフチル部における軸不斉の組み合わせは(R, R)又は(S, S)を表す。]

- [2] 式(1a)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、又は水酸化物イオンであることを特徴とする請求項1に記載の光学活性四級アンモニウム塩。
- [3] 式(1a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項1に記載の光学活性四級アンモニウム塩。
- [4] 式(1a)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、 X^- が臭化物イオンであり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項1に記載の光学活性四級アンモニウム塩。
- [5] 下記式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩。

[化3]



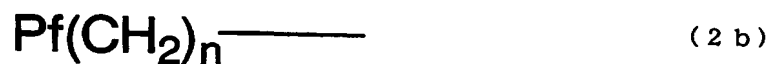
(1 b)

[上記式(1b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立し

て、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

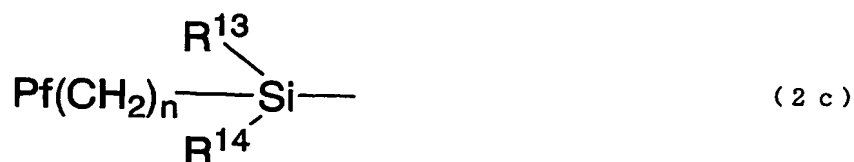
[化4]



(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。 n は、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化5]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアлкоキシ基、炭素数5～20のアリール基、又は炭素数5～25のアラルキル基、炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

X^- は、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、水酸化物イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、過塩素酸イオン、又はヘキサフルオロリン酸イオンを表す。

また、二つのビナフチル部における軸不斉の組み合わせは(R, R)又は(S, S)を表す。]

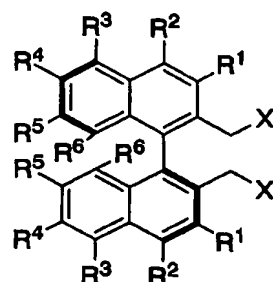
- [6] 式(1b)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 R^2 と R^8 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- がフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、チオシアン化物イオン、硫酸水素イオン、又は水酸化物イオンであることを特徴とする請求項5に記載の光学活性四級アンモニウム塩。
- [7] 式(1b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} がいずれも式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項5に記載の光学活性四級アンモニウム塩。
- [8] 式(1b)において、 R^1 と R^7 、 R^3 と R^9 、 R^4 と R^{10} 、 R^5 と R^{11} 、 R^6 と R^{12} が各々同一の置換基であり、 X^- が臭化物イオンであり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基

であることを特徴とする請求項5に

記載の光学活性四級アンモニウム塩。

[9] 下記式(3a)で示される光学活性ビナフチル化合物。

[化6]

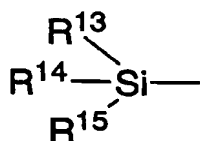


(3 a)

[上記式(3a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化7]



(2 a)

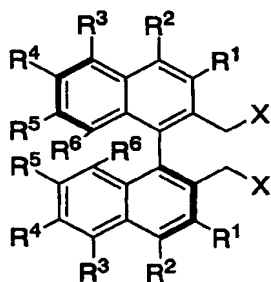
(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、p-トルエンスルホニルオキシ基を表す。ま

た、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を表す。]

- [10] 式(3a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項9に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [11] 式(3a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、Xが臭素原子であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項9に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [12] 下記式(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物。

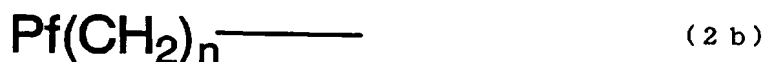
[化8]



(3b)

[上記式(3b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3-18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1-18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5-35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2b)、
[化9]



(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。

nは、0〜4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化10]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

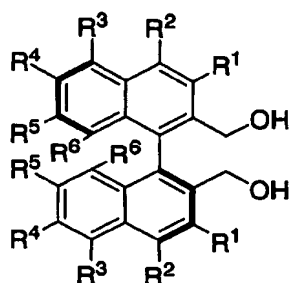
R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1〜18のアルコキシ基、炭素数5〜20のアリール基、炭素数5〜25のアラルキル基、又は炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又はp-トルエンスルホニルオキシ基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を表す。]

- [13] 式(3b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項12に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [14] 式(3b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、Xが臭素原子であり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする請求項12に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [15] 請求項9乃至請求項14のいずれかに記載の式(3a)又は(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物にアンモニアを反応させることを特徴とする、請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の式(1a)又は(1b)に示される、 X^- が塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又はp-トルエンスルホン酸イオンである光学活性四級アンモニウム塩の製造方法。
- [16] 下記式(4a)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。
- [化11]



(4a)

[上記式(4a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化12]

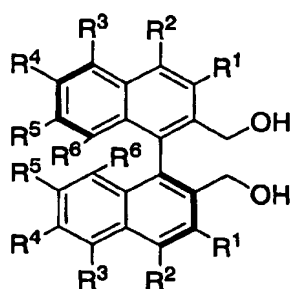


(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [17] 式(4a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項16に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。
- [18] 式(4a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項16に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。
- [19] 下記式(4b)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。

[化13]

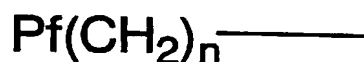


(4b)

[上記式(4b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化14]



(2b)

(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。 n は、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化15]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

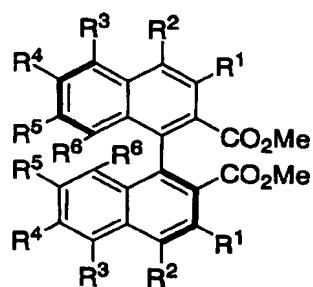
R¹³、R¹⁴は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [20] 式(4b)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、且つR²、R⁴がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項19に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。
- [21] 式(4b)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、R²、R⁴がともに上記式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、nが2であり、R¹³、R¹⁴がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする請求項19に記載の光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物。
- [22] 請求項16乃至請求項21のいずれかに記載の式(4a)又は(4b)で示される光学活性ビナフチルジヒドロキシル化合物に、ハロゲン源又はp-トルエンスルホンクロリドを反応させることを特徴とする、請求項9乃至請求項14のいずれかに記載の式(3a)又は(3b)で示される光学活性ビナフチル化合物の製造方法。
- [23] 下記式(5a)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[化16]

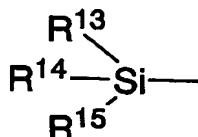


(5 a)

[上記式(5a)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化17]



(2 a)

(上記式(2a)中、R¹³、R¹⁴、R¹⁵は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[24] 式(5a)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、且つR²、R⁴がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項23に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[25] 式(5a)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、且つR²、R⁴がともに式

(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、フェニル基、からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項23に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[26] 下記式(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物。

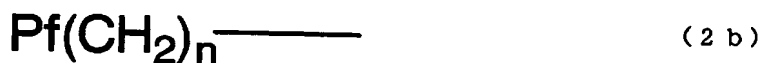
[化18]



[上記式(5b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化19]

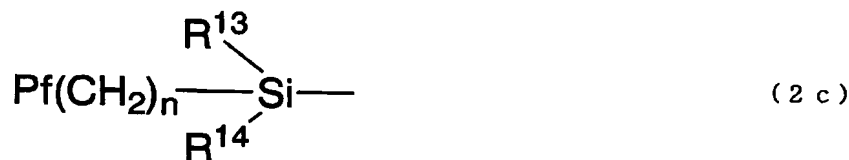


(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の

直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。
(nは、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化20]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

R¹³、R¹⁴は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

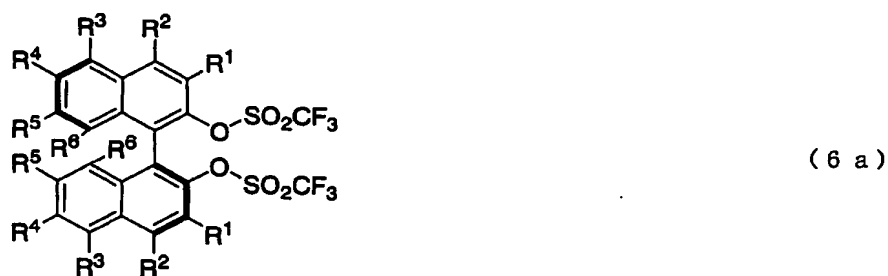
で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[27] 式(5b)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、且つR²、R⁴がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項26に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

[28] 式(5b)において、R¹、R³、R⁵、R⁶がいずれも水素原子であり、R²、R⁴がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、nが2であり、R¹³、R¹⁴がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする請求項26に記載の光学活性ビナフチルジエステル化合物。

- [29] 請求項23乃至請求項28のいずれかに記載の式(5a)又は(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物に、水素アニオンを反応させることを特徴とする請求項16乃至請求項21のいずれかに記載の式(4a)又は(4b)で示される化合物の製造方法。
- [30] 下記式(6a)で示される光学活性ビナフチル化合物。
[化21]



[上記式(6a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化22]

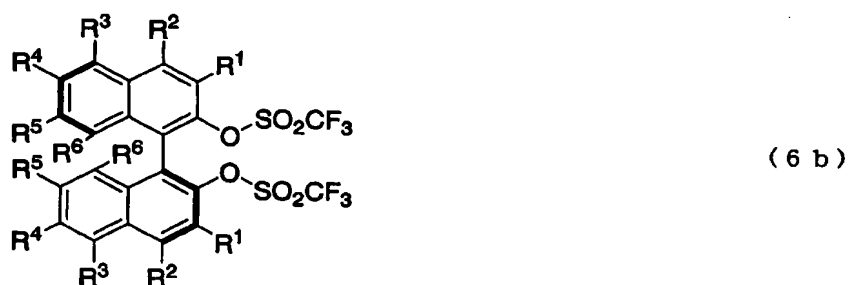


(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [31] 式(6a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項30に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [32] 式(6a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項30に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [33] 下記式(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物。
[化23]

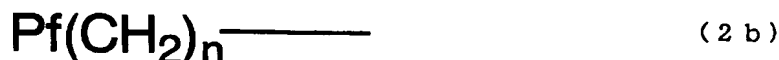


[上記式(6b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換さ

れていてもよい炭素数5〜35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化24]



(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0〜4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化25]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3〜18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1〜18のアルコキシ基、炭素数5〜20のアリール基、炭素数5〜25のアラルキル基、又は炭素数5〜25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

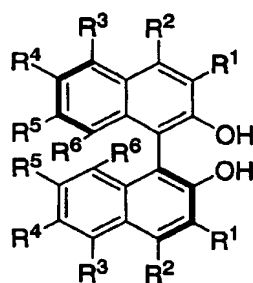
また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[34] 式(6b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに

式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項33に記載の光学活性ビナフチル化合物。

- [35] 式(6b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする請求項33に記載の光学活性ビナフチル化合物。
- [36] 請求項30乃至請求項35のいずれかに記載の式(6a)又は(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物に、パラジウム触媒及び有機塩基の存在下、一酸化炭素及びメタノールを反応させることを特徴とする、請求項23乃至請求項28のいずれかに記載の式(5a)又は(5b)で示される光学活性ビナフチルジエステル化合物の製造方法。
- [37] 下記式(7a)で示される光学活性ビナフトール化合物。

[化26]



(7 a)

[上記式(7a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化27]



(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [38] 式(7a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項37に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [39] 式(7a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項37に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [40] 下記式(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物。

[化28]

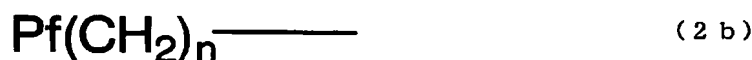


[上記式(7b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子

、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化29]



(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。 n は、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化30]



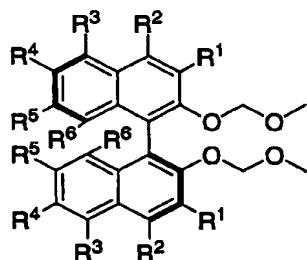
(上記式(2c)中、Pf、 n は各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [41] 式(7b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項40に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [42] 式(7b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、 n が2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換された n -オクチル基であることを特徴とする請求項40に記載の光学活性ビナフトール化合物。
- [43] 請求項37乃至請求項42のいずれかに記載の式(7a)又は(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物に、トリフレート化剤を反応させることを特徴とする請求項30乃至請求項35のいずれかに記載の式(6a)又は(6b)で示される光学活性ビナフチル化合物の製造方法。
- [44] 下記式(8a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
[化31]



(8 a)

[上記式(8a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分

岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化32]

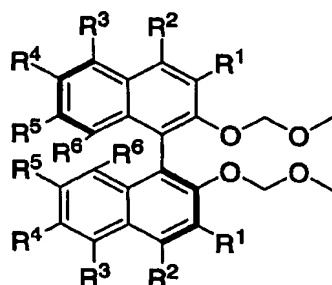


(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [45] 式(8a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項44に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
- [46] 式(8a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに上記式(2a)に示される同一の置換基であり、且つ上記式(2a)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} が各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、及びフェニル基からなる群より選ばれる置換基であることを特徴とする請求項44に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
- [47] 下記式(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[化33]

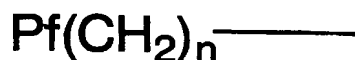


(8b)

[上記式(8b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1～18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化34]



(2b)

(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。 n は、0～4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化35]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

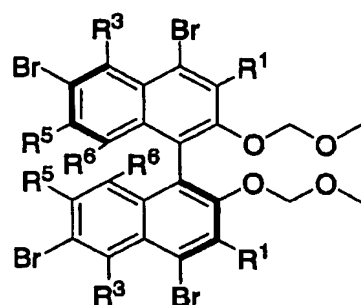
R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

- [48] 式(8b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、且つ R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であることを特徴とする請求項47に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
- [49] 式(8b)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であり、 R^2 、 R^4 がともに式(2c)に示される同一の置換基であり、且つ式(2c)において、nが2であり、 R^{13} 、 R^{14} がともにメチル基であり、Pfがすべての水素原子がフッ素原子で置換されたn-オクチル基であることを特徴とする請求項47に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。
- [50] 請求項44乃至請求項49のいずれかに記載の式(8a)又は(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物に酸を作用させることを特徴とする請求項37乃至請求項42のいずれかに記載の式(7a)又は(7b)で示される光学活性ビナフトール化合物の製造方法。
- [51] 下記式(9a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[化36]

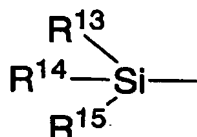


(9a)

[上記式(9a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化37]



(2a)

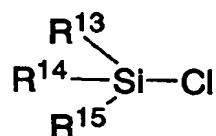
(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

[52] 式(9a)において、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 がいずれも水素原子であることを特徴とする請求項51に記載の光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物。

[53] 請求項51又は請求項52に記載の式(9a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物にアルキルリチウムを作用させた後、引き続き下記式(10a)

[化38]



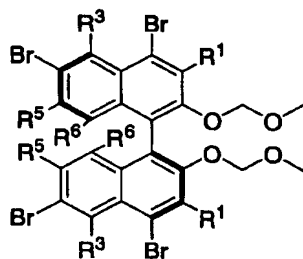
(10a)

(上記式(10a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアлкоキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)

で示されるシリクロリドを作用させることを特徴とする請求項44乃至請求項46のいずれかに記載の式(8a)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物の製造方法。

[54] 下記式(9b)

[化39]



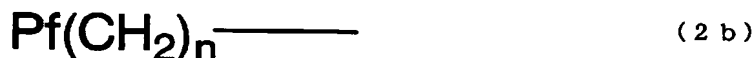
(9b)

[上記式(9b)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、フッ素で置換されていてもよいメチル基、フッ素で置換されていてもよいエチル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、フッ素で置換されていてもよい炭素

数1ー18のアルコキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5ー20のアリール基、フッ素で置換されていてもよい炭素数5ー35のアラルキル基、又はフッ素で置換されていてもよい炭素数5ー35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは、下記式(2b)、

[化40]



(上記式(2b)中、Pfは、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数2ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5ー20のアリール基、水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5ー25のアラルキル基、又は水素原子がすべてフッ素原子で置換された炭素数5ー25のヘテロアラルキル基を表す。nは、0ー4までの整数を表す。)

及び／又は下記式(2c)

[化41]



(上記式(2c)中、Pf、nは各々上記式(2b)に示す定義と同じである。

R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3ー18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1ー18のアルコキシ基、炭素数5ー20のアリール基、炭素数5ー25のアラルキル基、炭素数5ー25のヘテロアラルキル基、又は上記式(2b)に示す置換基を表す。)

で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物に、アルキルリチウムを作用させた後、引き続き下記式(10c)

[化42]

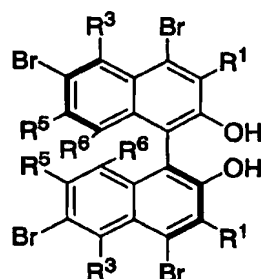


[上記式(10c)中、 R^{13} 、 R^{14} 、Pf、nは、Pfは炭素数2～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキニル基、炭素数5～20の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアリール基、炭素数5～25の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアラルキル基、炭素数5～25の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたヘテロアラルキル基を表す。nは、0～4までの整数を表し、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、炭素数5～25のヘテロアラルキル基、又は上記式(2b)に示す置換基を表す。]

を作用させることを特徴とする請求項47乃至請求項49のいずれかに記載の式(8b)で示される光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物の製造方法。

[55] 下記式(11a)

[化43]

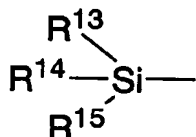


(11a)

[上記式(11a)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のヘテロアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～35のアラルキル基、又は炭素数5～35のヘテロアラルキル基を表す。

但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは下記式(2a)

[化44]



(2a)

(上記式(2a)中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は各々独立して、メチル基、エチル基、ビニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルケニル基、炭素数3～18の直鎖の、分岐した若しくは環式のアルキニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数5～20のアリール基、炭素数5～25のアラルキル基、又は炭素数5～25のヘテロアラルキル基を表す。)で示される置換基を表す。

また、ビナフチル部における軸不斉は(R)又は(S)を示す。]

で示される光学活性ビナフトール化合物に、酸捕捉剤の存在下又は塩基処理によるビナフトキシンド形成後、クロロメチルメチルエーテルを作用させることを特徴とする請求項51又は請求項52に記載の式(9a)に示す光学活性ビナフチルビスメトキシメチルエーテル化合物の製造方法。

- [56] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の式(1a)又は(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の存在下、下記式(12)

[化45]



[上記式(12)中、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、又はハロゲンで置換されていてもよい炭素数5～10のアリール基を表す。

但し、 R^{16} 及び R^{17} は同時に水素原子となることはない。

R^{18} は炭素数1～6の直鎖の、分岐した又は環状のアルキル基を表す。

Aは酸素原子、又は1つの水素原子と結合した窒素原子を示す。]

で示されるグリシンエステル又はアミドのシッフ塩基を、下記式(13)

[化46]

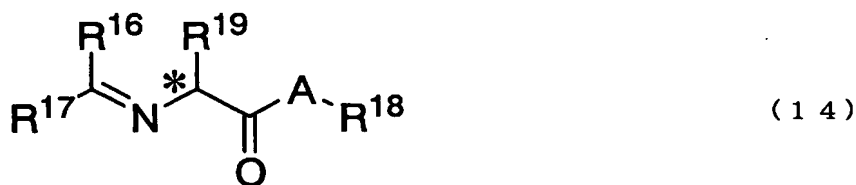


[上記式(13)中、 R^{19} は炭素数1～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアリール基、炭素数3～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアリール基、炭素数3～10の直鎖の、分岐した若しくは環式のアリール基、又はハロゲン原子で核が1～15置換されていてもよい炭素数5～25のアラルキル基を表す。

Yは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を示す。]

で示されるハロゲン化アルキルと無機塩基の存在下、二相の溶液中で反応させ、下記式(14)

[化47]



[上記式(14)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、Aは上記と同じ定義である。また、*部の不斉炭素の立体配置は(R)又は(S)を示す。]

で示される化合物を立体選択的に製造する方法。

- [57] 水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤、有機溶剤、及び水の3相を含んでなる溶液中、反応を実施することを特徴とする請求項56に記載の製造方法。
- [58] 有機溶剤、水、有機溶剤-水混合溶剤、及び／又は水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤を用い、請求項5乃至請求項8のいずれかに記載の式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の含有物から、式(1b)で示されるアンモニウム塩を分層することを特徴とする光学活性四級アンモニウム塩の回収方法。
- [59] 請求項5乃至請求項8のいずれかに記載の式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の存在下、請求項56に記載の製造方法によって式(14)で示される化合物を製造した後、式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩を含有する反応混合物から、有機溶剤、水、有機溶剤-水混合溶剤、及び／又は水素原子がフッ素原子で置換された有機溶剤を用いて、式(1b)で示されるアンモニウム塩を分層することを特徴とする式(1b)で示される光学活性四級アンモニウム塩の回収方法。
- [60] フッ素原子で置換された有機溶剤として、水素原子がフッ素原子で置換されたヘキサンを用いることを特徴とする請求項59に記載の回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F7/10, 7/08, 7/12, C07C249/02, 251/24, C07D487/10,
B01J31/02, 31/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F7/10, 7/08, 7/12, C07C249/02, 251/24, C07D487/10,
B01J31/02, 31/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OOI, Takashi et al., Design of N-Spiro C ₂ -Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromides as Novel Chiral Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Application to Practical Asymmetric Synthesis of α -Amino Acids, Journal of the American Chemical Society, 2003, Vol.125, No.17, pages 5139 to 5151	1-60
X	MAILLARD, David et al., Chiral perfluorous analogues of MOP. Synthesis and Applications in catalysis, Tetrahedron: Asymmetry, 2002, Vol.13, No.13, pages 1449 to 1456, Scheme 1, 2	30-35, 37-43



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2005 (20.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-356454 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. Nos. [0040] to [0067] (Family: none)	37-42, 44-50 51-55
X Y	YAMASHITA, Yasuhiro et al., Highly anti- Selective Asymmetric Aldol Reactions Using Chiral Zirconium Catalysts. Improvement of Activities, Structure of the Novel Zirconium Complexes, and Effect of a Small Amount of Water for the Preparation of the Catalysts, Journal of the American Chemical Society, 2002, Vol.124, No.13, pages 3292 to 3302, Scheme 2, 3	37-42, 44-50 51-55
Y	TIAN, Yuan et al., An asymmetric catalytic carbon-carbon bond formation in a fluorous biphasic system based on perfluoroalkyl- BINOL, Tetrahedron Letters, 2000, Vol.41, No.45, pages 8813 to 8816, Scheme 1	51-55

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/10, 7/08, 7/12, C07C249/02, 251/24, C07D487/10, B01J31/02, 31/28
// C07B53/00, C07M7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F7/10, 7/08, 7/12, C07C249/02, 251/24, C07D487/10, B01J31/02, 31/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	OOI, Takashi et al., Design of N-Spiro C ₂ -Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromides as Novel Chiral Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Application to Practical Asymmetric Synthesis of α -Amino Acids, Journal of the American Chemical Society, 2003, Vol. 125 No. 17, p. 5139-5151	1-60

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2005

国際調査報告の発送日

08.02.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	MAILLARD, David et al., Chiral perfluororous analogues of MOP. Synthesis and applications in catalysis, Tetrahedron: Asymmetry, 2002, Vol.13 No.13, p.1449-1456 Scheme 1,2	30-35, 37-43
X Y	JP 2002-356454 A (科学技術振興事業団) 2002.12.13 (ファミリーなし) [0040]～[0067]	37-42, 44-50 51-55
X Y	YAMASHITA, Yasuhiro et al., Highly anti-Selective Asymmetric Aldol Reactions Using Chiral Zirconium Catalysts. Improvement of Activities, Structure of the Novel Zirconium Complexes, and Effect of a Small Amount of Water for the Preparation of the Catalysts, Journal of the American Chemical Society, 2002, Vol.124 No.13, p.3292-3302 Scheme 2,3	37-42, 44-50 51-55
Y	TIAN, Yuan et al., An asymmetric catalytic carbon-carbon bond formation in a fluororous biphasic system based on perfluoroalkyl-BINOL, Tetrahedron Letters, 2000, Vol.41 No.45, p.8813-8816 Scheme 1	51-55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.